



Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructurées, dynamique des instabilités: Théorie et modélisation

Ajmi Ben Hadj Hamouda

► To cite this version:

Ajmi Ben Hadj Hamouda. Morphologie et stabilité des surfaces cristallines nanostructurées, dynamique des instabilités: Théorie et modélisation. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. Français. NNT : 2007CLF21750 . tel-00921422

HAL Id: tel-00921422

<https://theses.hal.science/tel-00921422>

Submitted on 20 Dec 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U.1750

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° : 531

THESE

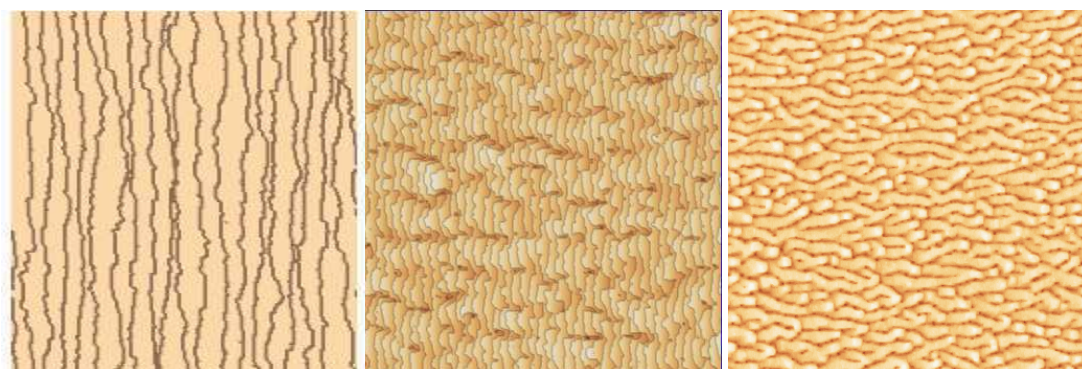
Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ
Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Ajmi BEN HADJ HAMOUDA
Diplômé d'Études Approfondies

*Morphologie et stabilité des surfaces cristallines
nanostructurées, dynamique des instabilités:
Théorie et modélisation*



Soutenue publiquement le 01 Juin 2007, devant la commission d'examen :

| | | |
|--------------------|--|--------------------|
| Chantal FONTAINE | Directeur de Recherche au CNRS-Toulouse | Président |
| Luc BARBIER | Ingénieur-Chercheur au CEA de Saclay | Rapporteur |
| Thomas FRISCH | Maître de Conférence HdR à IRPHE-Marseille | Rapporteur |
| A. TRASSOUDAINÉ | Maître de Conférence-Université d'Auvergne | Examineur |
| Philip HOGGAN | Professeur à l'Université Blaise Pascal | Examineur |
| T.L. EINSTEIN | Professeur à l'Université de Maryland, USA | Invité |
| Alberto PIMPINELLI | Professeur à l'Université Blaise Pascal | Directeur de Thèse |

En couverture: Images de simulation Monte Carlo cinétique de la croissance épitaxial sur une surface à marches: fluctuation des marches (200x200 sites), instabilité de méandrage (360x360 sites) et nanostructuration spontanée avec les impuretés (800x800 sites).

***Rechercher pour comprendre,
Comprendre pour maîtriser,
Maîtriser pour...***

Nous comprenons la Nature en lui résistant.

Gaston Bachelard (La formation de l'esprit scientifique)

Une même équation, celle de Laplace, se rencontre dans la théorie de l'attraction newtonienne, dans celle du mouvement des liquides, dans celle du potentiel électrique, dans celle du magnétisme, dans celle de la propagation de la chaleur et bien d'autres encore.

Henri Poincaré (La valeur de la science)

Nous avons l'exposant -6 ou l'exposant -5 au lieu de l'exposant -2 , mais c'est toujours un exposant.

Henri Poincaré (La valeur de la science)

Remerciement

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans le laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique (LASMEA), Unité Mixte de recherche (UMR 6602) de l'Université Blaise Pascal de Clermont 2 et du CNRS, au sein du groupe MATELEC, dans l'équipe de croissance.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à M. Alberto PIMPINELLI, Professeur à l'Université Blaise Pascal, pour avoir été mon directeur de thèse et m'avoir permis de vivre cette belle aventure. Aussi, je lui exprime ma plus grande reconnaissance pour m'avoir donné la chance de participer à de nombreuses conférences nationales et internationales. Je lui suis très reconnaissant des conseils précieux qu'il m'a prodigués tout au long de ma thèse en dépit de ses nombreuses responsabilités.

Mes remerciements vont également au Professeur T.L. EINSTEIN, de l'Université de MARYLAND (USA), qui a suivi de loin l'avancement de ce travail, notamment la seconde partie où j'ai pu bénéficier de ses précieuses remarques lors de son passage au LASMEA en janvier 2006. Les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui et qui ont continué par email, ont été très enrichissantes. Cette collaboration fut très fructueuse; j'espère qu'elle continuera.

Je remercie tout particulièrement les membres de jury, Mme Chantal FONTAINE, Directrice de Recherche au CNRS LAAS-Toulouse, qui a accepté de juger ce travail et de présider le jury de soutenance, M. Luc BARBIER, Ingénieur-Chercheur DSM/DRECAM/SPCSI au CEA-Saclay, M. Thomas FRISCH, Enseignant-Chercheur à IRPHE-Marseille, Mme. Agnès TRASSOUDAIN, Maître de conférence à l'Université d'Auvergne, et M. Philip HOGGAN, Professeur à l'université de Clermont 2, d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Enfin, je remercie très vivement Florin NITA, de l'Université de Gênes (ancien post-doctorant au LASMEA), qui m'a suivi tout au début de ma thèse : sans son aide dans les simulations Monte-Carlo et son encouragement, ce travail aurait été beaucoup plus difficile. Je voudrais aussi remercier M. Pierre BIGENWALD [Merci Pierre pour ta disponibilité] Maître de conférence et M. Henni OUERDANE, Post-doctorant à l'Université Blaise Pascal, pour leurs précieuses remarques sur le manuscrit et tout simplement leur amitié.

J'adresse mes remerciements également à tous les membres du LASMEA : ses Directeurs : M. Jean-Paul GERMAIN et son successeur M. Michel DHOME, Professeurs à l'Université Blaise Pascal, pour leur accueil. Merci à Mme Evelyne GIL-LAFON, Professeur, Mme Agnès TRASSOUDAIN, Mme Yamina ANDRE, Maîtres de conférences, Aimé VASSON et Dominique CASTELLUCI, Ingénieurs de recherches à l'Université Blaise Pascal, pour leur sympathie.

Je n'oublierai pas de remercier mes amis, Kamel FNENA, Abdallah MOUSTAGHFIR, et Ouloum AOUDE, Docteurs ; Mohamed RAMDANI, Julie TOURRET, Sana BENKHALIFA, Nouredine ABSI, Messaoud KARA, Ouassila GOURMALA, Doctorants, bonne chance à tous.

Aussi, je remercie tous les amis du groupe GRAVIR pour leur sympathie et les petites discussions aux moments des cafés.

Merci à Mme Françoise BOHAUD, Secrétaire, pour la préparation des ordres de mission aux congrès à la dernière minute et à M. Alain BLANC, Informaticien, pour les dépannages informatiques (merci au Docteur des virus).

A ma famille, pour l'âme de ma mère

Sommaire

| | |
|---|----|
| Notations | 5 |
| Introduction | 7 |
| I. Croissance des surfaces vicinales : moyens et problématiques | 11 |
| 1. Introduction | 12 |
| 2. Description microscopique d'une surface | 12 |
| 3. Croissance des couches épitaxiales : Processus de surface | 14 |
| 3.1. Equilibre thermodynamique des surfaces épitaxiées | 15 |
| 3.2. Modes de croissance, aspect thermodynamique | 15 |
| 3.3. Processus cinétiques intervenant dans la croissance | 17 |
| 3.4. Régimes de croissance | 20 |
| 4. Les instabilités de surfaces en épitaxie | 22 |
| 4.1. Quelques formes des instabilités cinétiques | 22 |
| 4.1.a. Le facettage | 22 |
| 4.1.b. L'instabilité de collines | 24 |
| 4.1.c. L'instabilité de la mise en paquets et de méandrage des marches | 24 |
| 4.2. Origines possibles des instabilités | 25 |
| 4.2.a. Les effets thermodynamiques | 25 |
| - <i>Thermodynamique des marches</i> | 25 |
| - <i>Forces de rappel entre marches dans la direction perpendiculaire</i> | 26 |
| - <i>Rigidité de ligne dans la direction parallèle</i> | 27 |
| - <i>Potentiel chimique et courant de matière</i> | 27 |
| - <i>Fluctuations, excursions</i> | 29 |
| - <i>Minimisation de l'énergie de surface, le facettage</i> | 30 |
| - <i>L'électromigration</i> | 32 |
| 4.2.b. Les effets dus à la contrainte | 32 |
| 4.2.c. Les effets cinétiques | 34 |
| - <i>Asymétrie de l'incorporation aux marches : barrière ES</i> | 34 |
| - <i>Diffusion le long des marches : barrière des crans (effet KESE)</i> | |
| - <i>Diffusion contrainte: les impuretés</i> | 38 |
| 5. Les moyens utilisés pour étudier la croissance | 39 |
| 5.1. Les moyens expérimentaux | 39 |
| 5.2. Les moyens théoriques | 40 |
| 5.2.a. Le modèle BCF | 40 |
| 5.2.b. Le modèle continue | 45 |
| 5.3. Les méthodes numériques | 46 |
| 5.3.a. Intégration numérique des équations du mouvement | 47 |
| 5.3.b. Simulations Monte Carlo | 47 |
| - <i>Choix de la méthode</i> | 47 |
| - <i>Description du modèle</i> | 48 |
| 6. Modélisation numérique de la croissance | 50 |
| 6.1. Une panoplie d'outils de modélisation | 50 |
| - <i>Méthodes ab initio pour confirmer un mécanisme de croissance</i> | 51 |

| | |
|---|---------------|
| - Des modèles empiriques pour aider à comprendre un mécanisme d'oxydation | 52 |
| - Un calcul Monte-carlo pour élucider un mécanisme de croissance hétérogène | 52 |
| - Comprendre pour contrôler | 52 |
| 6.2. Les modélisations numériques Monte-Carlo | 53 |
| 6.2.a. Généralités | 53 |
| 6.2.b. La Monte Carlo Metropolis | 54 |
| 6.2.c. La Monte Carlo cinétique | 54 |
| - Principe de la simulation | 55 |
| - Traitement des différents évènements | 55 |
| - Limitations des modèles numériques | 56 |
| 6.3. Principes de notre modèle de simulation Monte Carlo cinétique | 57 |
| II. Morphologie des surfaces vicinales en présence des impuretés : effets sur la cinétique de diffusion en surface | 61 |
| 1. Introduction | 62 |
| 2. Etude préliminaire | 62 |
| 2.1. Motivation de l'étude | 62 |
| 2.2. Principe du modèle numérique à deux espèces chimiques | 63 |
| 2.3. Effet de la co-déposition des impuretés mobiles et immobiles sur la nucléation en régime de sub-monocouches | 64 |
| 3. Exemples de simulation épitaxiale et comparaison avec les expériences | 67 |
| 3.1. Instabilité de mise en paquets observée sur $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ | 67 |
| 3.2. Instabilités de mise en paquets et de méandrage observées sur GaAs | 68 |
| 3.3. Instabilités de mise en paquets et de méandrage sur Cu(100) | 70 |
| 3.3.a. Simulation Monte Carlo de Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24) | 70 |
| 3.3.b. Explications possibles de l'origine des motifs observés | 72 |
| 3.3.c. Vers un mécanisme d'impuretés à l'origine des motifs à base carrée observés sur Cu(1 1 17) | 73 |
| 4. Application : nanostructuration avec les impuretés | 75 |
| 5. Effets des impuretés sur les surfaces vicinales intrinsèquement instables | 77 |
| 5.1. Effet des impuretés sur la longueur d'onde de l'instabilité de méandrage | 77 |
| 5.2. Effet des impuretés sur la mise en paquets des marches | 77 |
| 5.2.a. Démarche suivie et résultats | 81 |
| 5.2.b. Morphologie en fonction de la largeur initiale des terrasses | 82 |
| 5.2.c. Morphologie en fonction de la température | 85 |
| - Surface propre ($C_i=0\%$) | 85 |
| - Surface polluée (5 % d'impuretés) | 86 |
| 6. Conclusion | 87 |
| III. Dynamique de la croissance, étude de rugosité et invariance d'échelle en épitaxie | 89 |
| 1. Introduction | 80 |
| 2. Formalisme théorique des lois d'échelles | 91 |

| | |
|---|------------|
| 2.1. Fonctions de corrélation des hauteurs et exposants d'échelle | 91 |
| 2.2. Quelques modèles décrivant la croissance cristalline | 94 |
| 2.2.a. Equations de Langevin | 95 |
| 2.2.b. Modèle d'Edwards-Wilkinson (EW) | 95 |
| 2.2.c. Modèle de Kardar, Parisi et Zhang (KPZ) | 98 |
| 2.2.d. A la recherche d'un modèle de croissance par EJM | 98 |
| 2.3. Classes d'universalité | 100 |
| 3. Analyse des lois d'échelles | 102 |
| 3.1. Super-rugosité, anomalies d'échelle | 102 |
| 3.2. Interfaces multifractales et multiscaling | 106 |
| 3.3. Croissance instable et rugosité cinétique | 106 |
| 4. Simulations numériques par Monte Carlo cinétique | 109 |
| 4.1. Calcul des exposants d'échelle par des simulations MC | 109 |
| 4.1.a. Rugosité et diffusion de surface | 111 |
| 4.1.b. Rugosité et instabilité de méandrage | 117 |
| 4.1.c. Rugosité et instabilité de méandrage : Effet du flux de dépôt sur les lois d'échelle | 119 |
| 4.1.d. Rugosité et instabilité de méandrage : Description continue | 122 |
| Phénoménologique | 122 |
| 4.2. Résumé | 125 |
| 5. Conclusion | 125 |

IV. Les interactions entre marches : Evolution de la distribution des largeurs de terrasses (TWD) des surfaces vicinales au cours de la mise à l'équilibre thermodynamique **127**

| | |
|---|------------|
| 1. Introduction | 128 |
| 2. Définition et signification de la TWD | 129 |
| 3. Les différents types d'interactions entre marches | 130 |
| 3.1. Introduction | 131 |
| 3.2. Interaction entropique | 132 |
| 3.3. Interaction élastique | 133 |
| 3.4. Interaction dipolaire électrique (électrostatique) | 134 |
| 3.5. Autres types d'interactions plus faibles | 135 |
| 4. Description microscopique d'une surface vicinale | 136 |
| 5. Modélisation théorique des interactions entre marches | 138 |
| 5.1. Théorie du champ moyen | 138 |
| 5.2. Théorie de la matrice aléatoire (RMT) | 142 |
| 5.3. Description par des fermions | 145 |
| <i>Equivalence entre marches fluctuantes et fermions en interactions</i> | |
| 5.4. La conjecture de Wigner (WS) | 147 |
| 5.5. La conjecture de Wigner généralisée (GWS) | 148 |
| 5.6. Application de l'approche de Fokker-Planck à l'évolution de la TWD | 149 |
| 6. Résolution de l'équation de Fokker-Planck | 153 |
| 7. Applications au cas spécifique : surface vicinale parfaitement taillée | 154 |
| 7.1. Cas des marches orientées dans la direction (001) | 154 |

| | |
|--|-----|
| 7.1.1. Modélisation numérique de la TWD | 156 |
| 7.1.2. Paramètres des simulations | 157 |
| 7.1.3. Résultats des simulations | 158 |
| a. Variance de la TWD, constante de temps de relaxation | 158 |
| b. Signification physique de la constante du temps τ | 160 |
| - Dépendance en fonction de la température $\tau(T)$ | 161 |
| - Dépendance en fonction de l'énergie $\tau(\epsilon)$ | 162 |
| - Dépendance en fonction de la largeur des terrasses $\tau(L)$ | 163 |
| 7.1.4. Discussion | 164 |
| 7.2. Autres cas particuliers | 165 |
| - Cas des marches (001) inclinées | 166 |
| - Cas des marches (110) en zigzag | 167 |
| 8. Conclusion | 170 |

V. Effet du dépôt sur la forme des TWDs (1D & 2D) 173

| | |
|---|-----|
| 1. Introduction | 174 |
| 2. Effet du dépôt sur la forme de la TWD : Etude qualitative (à 2D) | 174 |
| 2.1. Cas des marches orienté (100) : interactions répulsives | 174 |
| 2.2. Cas des marches orienté (110) : interactions attractives | 178 |
| 2.3. Effet d'une barrière ES : intensification des interactions | 180 |
| - Surface instable vis-à-vis du méandrage des marches (barrière ES direct) | 180 |
| - Surface instable vis-à-vis de la mise en paquets des marches (barrière ESi) | 182 |
| 3. Effet du dépôt sur la forme de la TWD : Etude quantitative (à 1D) | 182 |
| 3.1. Approche linéaire par le modèle BCF | 183 |
| 3.1.a. Equation d'évolution de la densité d'atomes sur les terrasses | 183 |
| 3.1.b. Intensité du courant | 185 |
| - Effet du flux F sur l'intensité des interactions entre les marches \tilde{A} | 186 |
| - Effet de la largeur initiale des terrasses sur l'intensité des interactions entre les marches \tilde{A} | 187 |
| 3.2. Approche de Fokker-Planck : Equation de Langevin pour la TWD | 189 |
| 3.2.a. Equation du mouvement des marches | 189 |
| 3.2.b. Dérivation d'une équation de Fokker-Planck | 192 |
| 4. Conclusion | 194 |

Conclusion 197

Annexe 201

Bibliographie 203

Notations

| | |
|------------------------|---|
| a | Distance entre plus proches voisins de la maille cfc |
| a | Hauteur d'une marche monoatomique |
| b^2 | Diffusivité |
| c | Concentration d'adatoms sur une terrasse |
| c_{eq} | Concentration d'adatoms à l'équilibre sur une terrasse |
| f | Energie libre par unité de surface projetée sur la surface dense |
| g | Coefficient d'interaction entre marches |
| h | Hauteur de l'interface (fonction) |
| j_m | Courant d'adatome le long de la marche m |
| k_B | Constante de Boltzmann |
| ℓ | Largeur de terrasse |
| ℓ_m | Largeur de la terrasse entre les marches (m) et $(m-1)$ |
| $\langle \ell \rangle$ | (=L) Largeur moyenne des terrasses |
| n_{dep} | Nombre d'atomes déposé |
| q | Indice d'ordre q de la fonction de corrélation |
| s.a. | Site atomique |
| t_{MC} | Unité du temps Monte Carlo utilisé dans les simulations |
| u.a | Unité atomique |
| v | Vitesse locale d'avance d'une marche |
| w | Largeur de l'interface (fonction), Largeur des terrasses à un instant t |
| w_m | Largeur de la terrasse entre les marches d'indice m et $m+1$ |
| z | Exposant dynamique |
| BZ | Bales-Zangwill (instabilité ou modèle) |
| C_i | Concentration des impuretés |
| D | Coefficient de diffusion |
| E_a | Energie de liaison entre deux adatoms |
| $E_{a,ss}$ | Energie de liaison entre deux adatoms de substrat (unité de croissance) |
| $E_{a,si}$ | Energie de liaison entre un adatom et une impureté |
| E_b | Barrière d'énergie d'Ehrlich-Schwoebel direct (2D) |
| E_{bi} | Barrière d'énergie d'Ehrlich-Schwoebel inverse (2D) |
| E_d | Barrière d'énergie de diffusion de surface |
| ES | Ehrlich-Schwoebel (effet) |
| EW | Edwards-Wilkinson (équation) |
| F | Flux de dépôt |
| FP | Fokker-Planck |
| G | Fonction de corrélation des hauteurs |
| J_{neq} | Courant de non équilibre |
| KK | Kim-Kosterlitz (modèle) |
| KPZ | Kardar-Parisi Zhang (équation) |
| L | Largeur initiale des terrasses |
| $L \times L_y$ | Dimension de la matrice de simulation |
| LDV | Lai-Das Sarma-Villain (équation) |
| MC | Monte-Carlo |
| ML | Monocouche (Monolayer) |

| | |
|--------------------------|--|
| MH | Mullins-Herring (équation) |
| N | Nombre totale de sites (ou d'atomes) |
| N_i | Nombre des premiers proches voisins ou nombre de liaisons |
| RMT | Théorie des Matrices Aléatoires |
| T | Température de surface |
| TWD | Distribution de Largeur des Terrasses |
| WV | Wolf-Villain (modèle) |
| α | Exposant de rugosité |
| α_{loc} | Exposant de rugosité locale |
| β | Exposant de croissance |
| $\tilde{\beta}$ | Rigidité de ligne |
| Δt | temps de simulation Monte Carlo |
| η | Bruit induit par le flux de dépôt |
| γ | Tension de surface, exposant d'échelle |
| ε | Energie de création d'un cran |
| ϕ | Angle de désorientation de la surface vicinale (angle de coupe) |
| θ | Taux de recouvrement |
| θ_0 | Angle de désorientation des marches par rapport à une direction des rangées dense |
| κ | Exposant caractérisant l'anomalie d'échelle |
| λ | Longueur d'onde |
| μ | Potentiel chimique |
| ν_0 | Fréquence de saut |
| σ | Racine carrée de la variance de la distribution (ou Ecart-type) |
| σ_{sat} | Racine carrée de la variance de la saturation |
| τ | Temps caractéristique de relaxation des marches vers l'état d'équilibre stationnaire |
| ω | Largeur de la distribution |
| χ | Exposant de la loi en puissance du méandrage |
| ζ | Profil d'une marche |
| ξ | Longueur de corrélation |
| Γ | Constante physique qui a la dimension de l'inverse d'une charge électrique |
| $\tilde{\Gamma}_{\perp}$ | Longueur caractéristique associée à la rigidité perpendiculaire |
| $\tilde{\Gamma}_{//}$ | Longueur de capillarité |
| Ω | Aire de la maille de surface |

Introduction

Ce travail de thèse constitue une étude théorique accompagnée de simulations Monte-carlo, consacrée à la description de la dynamique des surfaces vicinales portées hors de l'équilibre thermodynamique. Il s'insère dans la problématique plus générale de la croissance cristalline dont l'importance tient à la fois des enjeux technologiques les plus actuels (les nano-objets) mais aussi de la place majeure qu'elle occupe dans les développements de la physique non linéaire, des systèmes hors équilibre et (d'une manière plus générale) des phénomènes de morphogenèse.

L'étude de la morphologie de surface des cristaux est un sujet d'intérêt fondamental pour la physique de surface et d'interface. Elle permet en effet, sur des solides simples, de montrer l'existence de phénomènes aussi importants que la transition rugueuse, d'identifier les mécanismes responsables de la stabilité des surfaces, ou encore de comprendre les formes d'équilibre des cristaux. L'élaboration de modèles, ainsi que des méthodes permettant de les résoudre, apportent une maîtrise et une compréhension des facteurs responsables de la structuration des surfaces. Dans cette optique, la modélisation numérique est nécessaire en vue d'une utilisation technologique optimisée des surfaces et du développement de nouveaux matériaux.

A l'échelle atomique, les défauts géométriques sont présents sur toutes les surfaces cristallines, les marches atomiques étant l'exemple le plus important. Selon l'orientation cristallographique de la surface, celle-ci présente un réseau régulier ou non de marches atomiques. Le moyen le plus simple d'étudier les propriétés liées aux marches atomiques est donc de s'intéresser à un réseau régulier de marches (surface vicinale).

Les surfaces vicinales sont obtenues par clivage d'un cristal le long d'un plan légèrement incliné par rapport à un plan dense. La structure qui en résulte est composée d'une succession de terrasses séparées par des marches monoatomiques. Une telle surface présente un réel intérêt pour la croissance par jets moléculaires. Les marches, étant des sites de nucléation et de réaction catalytique préférentiels, jouent un rôle important dans la structure d'équilibre des surfaces. Lorsque les conditions de croissance sont favorables, on serait en principe capable de faire croître le solide couche par couche, donc de contrôler la croissance à l'échelle de l'atome. Or, et c'est là le point principal du présent travail, la croissance d'une surface vicinale conduit inévitablement à des instabilités qui puisent leurs origines dans les processus hors de l'équilibre, moteurs de la croissance. Deux instabilités principales se manifestent

couramment: le méandrage des marches (les marches droites deviennent spontanément modulées, conduisant par là même à des modulations de la surface) et la mise en paquets des marches (les marches se regroupent par paquets formant des macro-marches séparées par de larges terrasses, on peut dire qu'il s'agit d'une instabilité de facetage dynamique). C'est sur ces deux instabilités et la dynamique des marches que s'est portée notre étude.

L'étude du développement des instabilités morphologiques en homoépitaxie s'avère être un sujet de toute première importance. D'une part, pour la majorité des applications, on cherche à maintenir la croissance dans un mode bidimensionnel et à minimiser ces instabilités. D'autre part, la fabrication des dispositifs à boîtes quantiques à l'aide de structures auto-organisées demande un contrôle très précis de la formation de ces instabilités lors de la croissance. L'étude théorique consiste alors à proposer un ensemble de mécanismes microscopiques capables de reproduire les mêmes structures. Il faut, pour cela, comprendre leurs origines et être capable d'analyser les conséquences des mécanismes donnés sur les morphologies observées.

Les instabilités de surface peuvent être considérées comme une forme de rugosité. En effet, comme nous le verrons dans les deuxième et troisième chapitres, les aspects aléatoires de la croissance et les défauts cristallins induisent une rugosité sur les surfaces hors équilibre qui influence les propriétés de transport à la surface. Il est donc important d'identifier les paramètres contrôlant cette rugosité. Ces deux dernières décennies, de nombreux modèles de croissance atomistique et d'équation stochastique ont été proposés, qui montrent des invariances d'échelles caractérisées par des lois de puissance de plusieurs quantités d'intérêt. Ces études ont permis de répertorier les modèles de croissance en différentes classes d'universalité. En identifiant une morphologie donnée par ses exposants d'échelle, nous pouvons, en principe, remonter à sa classe d'universalité et donc au mécanisme microscopique associé.

L'étude des propriétés collectives des marches, telles les fluctuations, leur cinétique dans le temps, nous renseignent, par l'intermédiaire de modèles mathématiques de la physique statistique, sur le comportement des atomes qui se trouvent à la surface du cristal et les mécanismes atomistiques qui sont à l'origine des fluctuations. Ces informations peuvent être ensuite utilisées pour prédire le comportement de la même surface hors équilibre, ce qui nous permet, par exemple, d'agir sur sa morphologie, et de la modifier à des échelles nanométriques qui seraient autrement interdites à la manipulation.

Ce manuscrit comporte **cinq chapitres** : après un premier chapitre d'introduction bibliographique, le reste de ce mémoire peut être scindé en deux parties selon la démarche de l'étude adoptée : dans les chapitres II et III,

nous nous sommes intéressés aux instabilités de croissance d'un point de vue morphologique (statistique), tandis que dans les chapitres IV et V, nous avons procédé par une étude de dynamique en étudiant les interactions entre marches, qui conduisent à posteriori vers ces instabilités.

Le **premier chapitre** comporte une introduction générale sur la croissance des surfaces vicinales et les problématiques rencontrées. Nous commençons par une description des processus microscopiques en surface et les moyens utilisés pour les décrire. Nous allons voir que cette description peut se faire suivant deux échelles : « de près » à l'aide d'un modèle discret qui prend en compte tous les sites atomiques de la surface ou « de loin » par l'intermédiaire d'un modèle où la surface est considérée comme une interface continue. Nous décrivons ensuite les instabilités qui ont fait l'objet de notre étude et nous répertorions les différentes origines évoquées pour expliquer l'apparition de ces instabilités sur lesquelles nous revenons par la suite. Enfin, nous présentons la hiérarchie des outils de simulation susceptibles d'être utilisés pour l'étude de la croissance épitaxiale, et nous insisterons plus particulièrement sur la méthode Monte-Carlo cinétique adoptée dans ce travail.

Le **deuxième chapitre** a pour but d'étudier l'effet des impuretés sur la morphologie des surfaces vicinales et plus précisément sur l'instabilité de ces dernières. Après une étude préliminaire sur la croissance en régime de sub-monocouches, nous présentons quelques exemples d'instabilités observées expérimentalement accompagnés par des simulations numériques Monte Carlo. Nous apportons une contribution pour expliquer l'origine de ces instabilités à l'aide d'un modèle à deux espèces chimiques où la seconde espèce est traitée comme une impureté. Comme application de l'effet que peuvent induire ces impuretés sur la croissance épitaxiale, nous proposons l'utilisation de ces dernières tantôt dans la stabilisation d'une surface intrinsèquement instable, tantôt comme un moyen de nanostructuration spontanée.

Dans le **troisième chapitre** nous faisons une étude de rugosité qui nous permettra de suivre l'évolution de la morphologie de surface en fonction de plusieurs paramètres de la croissance : la température, le flux de dépôt, l'anisotropie à la diffusion et les impuretés. Le but de cette étude est de mettre en évidence des comportements d'échelles différents lorsque des mécanismes de diffusion compétitifs font déstabiliser la surface. Les exposants d'échelle calculés numériquement, sont comparés aux résultats analytiques des modèles théoriques et par là, nous pouvons remonter aux classes d'universalité correspondantes, c'est-à-dire aux mécanismes de croissance sous-jacents.

La démarche rapportée dans les deux derniers chapitres est un peu différente : elle concerne l'analyse des distributions de largeur des terrasses (TWDs), connue pour mesurer les interactions entre marches sur des surfaces à l'équilibre. Cette étude se situe à un niveau beaucoup plus en aval dans la

recherche des mécanismes de la croissance. Elle s'intéresse à la dynamique des surfaces vicinales et aux phénomènes de fluctuation et de relaxation des marches. Le **quatrième chapitre** aborde ce problème à l'équilibre (sans croissance) où une nouvelle approche théorique pour étudier la TWDs à l'équilibre, récemment développée dans notre équipe, sera présentée. Le **cinquième chapitre** étudie la TWDs hors équilibre (en croissance). Ces deux études théoriques sont confirmées par des simulations Monte-Carlo qui ont validé les hypothèses utilisées dans cette approche et certains mécanismes atomistiques prévus, tout en mettant en évidence la présence d'autres mécanismes. Cette étude est faite en étroite interaction avec l'équipe de l'Université du MARYLAND (Professeur T.L. EINSTEIN).

Chapitre I

Croissance des surfaces vicinales : moyens et problématiques

1. Introduction

L'étude des surfaces s'est fortement développée depuis les années 60 [Charles 94]. De nouvelles techniques sont continuellement développées dans le but d'étudier des aspects plus complexes des propriétés des surfaces propres ou avec adsorbat. Parmi ces propriétés, l'auto-organisation des nanostructures sur certaines surfaces cristallines est particulièrement étudiée. Ces surfaces, jouant un rôle essentiel dans un grand nombre d'applications des nanotechnologies, sont souvent utilisées comme supports pour des nano-objets et interviennent donc directement dans les propriétés du matériau ainsi réalisé.

Les surfaces vicinales sont des supports très intéressants pour la croissance organisée des nano-objets. Or, celles-ci sont souvent le siège d'instabilités cinétiques; ainsi la compréhension de la dynamique du développement des instabilités morphologiques en hétéroépitaxie s'avère être un sujet de toute première importance. Le contrôle de ces nano-objets nécessite donc un bon contrôle de la morphologie lors de la croissance. D'une part, pour la majorité des applications, on cherche à maintenir la croissance dans un mode bidimensionnel et à minimiser ces instabilités. D'autre part, la fabrication de dispositifs à boîtes quantiques à l'aide de structures auto-organisées demande un contrôle très précis de la formation de ces instabilités lors de la croissance. Ce chapitre est une introduction bibliographique à la croissance cristalline, à ces instabilités cinétiques et aux moyens qui permettent de l'étudier, notamment par la méthode Monte Carlo cinétique utilisée dans la suite de ce travail.

2. Description microscopique d'une surface

A l'échelle atomique, une surface représente un environnement très asymétrique où les atomes ont une coordination et une structure électronique modifiées par rapport aux atomes du volume. Il en résulte que la structure de la surface peut être radicalement différente d'une simple terminaison du cristal. Ce dernier peut être vu, en première approximation, comme un empilement compact et régulier d'atomes. Il existe au sein du cristal des plans de haute symétrie (ils sont définis en cristallographie par des faibles indices de Miller comme par exemple les surfaces (001), (110) et (111)) où la densité des atomes est plus élevée qu'ailleurs. Ces plans atomiques denses apparaissent naturellement lorsque le cristal est taillé; ce sont aussi des plans naturels de croissance des cristaux et ils forment des facettes caractéristiques observables à l'échelle macroscopique. En général, la surface d'un cristal

n'est pas parfaite, elle contient des zones de plans atomiques appelées terrasses bordées par des marches.

Les marches ne sont pas droites à grande échelle de longueur : elles sont formées de parties droites, séparées par des crans ('**kinks**' en anglais) (Fig.I-2). Ce sont des discontinuités des bords de marches et leur nombre augmente avec la température.

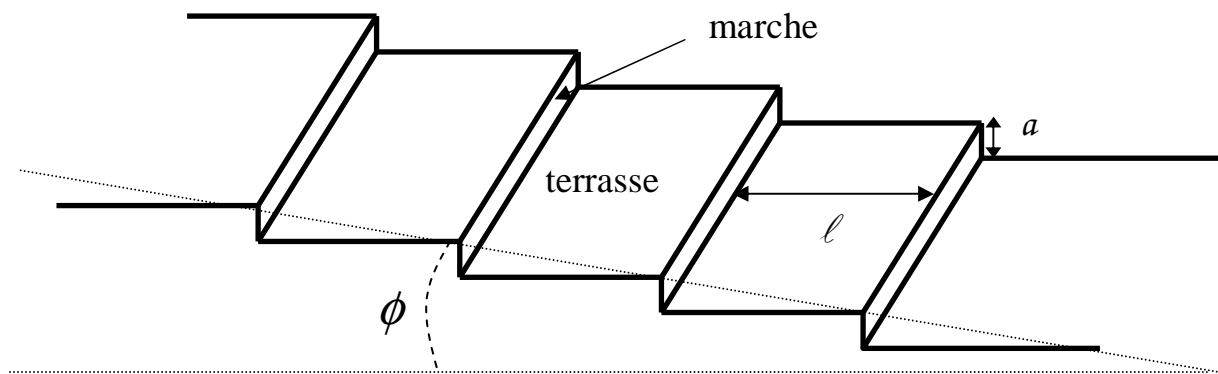


Fig.I-1- Représentation schématique d'une surface vicinale parfaite, définition des marches et des terrasses.

Dans la réalité, une surface de haute symétrie n'existe plus dès qu'elle dépasse quelques μm^2 . On entend alors par surface de haute symétrie ou surface nominale, une surface dont les marches sont éloignées les unes des autres par rapport à l'échelle de longueur des phénomènes qui se produisent en surface. Une surface obtenue par coupe dans une direction légèrement différente de celle d'un plan dense atomique s'appelle surface vicinale. A l'échelle atomique, elle se présente comme une succession relativement régulière de terrasses de largeur ℓ et de hauteur atomique a où ℓ est reliée à l'angle de désorientation ϕ par : $\tan(\phi) = a / \ell$ (Fig.I-2). Une surface vicinale présente un vrai intérêt pour la croissance, car les bords des marches constituent des sites d'attachement favorables pour les adatoms (atomes adsorbés, liés uniquement aux atomes de la surface en dessous d'eux) [Mo 1992].

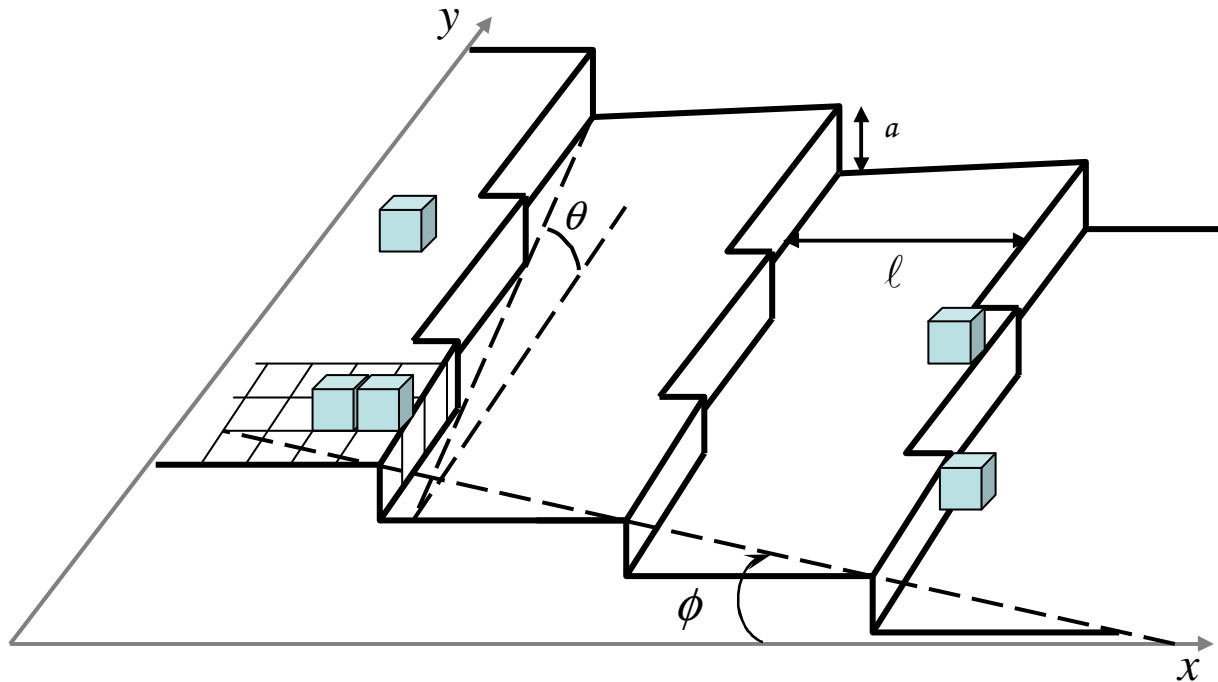


Fig.I-2- Surface vicinale ‘réelle’ avec, ϕ angle de coupe, θ désorientation des marches par rapport à une direction des rangées denses d’atomes, a hauteur des marches et ℓ distance moyenne entre marches.

Les marches sont des défauts de surface, frontières entre deux milieux : d’un côté il y a les atomes du cristal et de l’autre, le milieu environnant. Cette interface est donc porteuse de moments électriques qui génèrent des interactions électrostatiques entre les marches variant en fonction de la distance qui les séparent en $1/\ell^2$. De plus, la relaxation du réseau cristallin induit des arrangements (ou reconstructions) particuliers des atomes en bord de marche qui sont à l’origine d’un champ de déformation. L’interférence entre les champs de déformation des marches voisines, est à l’origine d’interactions élastiques entre marches, dont il a été montré qu’elles sont proportionnelles à $1/\ell^2$. Enfin, le fait que deux marches qui se rencontrent ne peuvent pas se croiser (se dépasser) engendre des interactions entropiques, nécessairement répulsives, et également de la forme $1/\ell^2$ (nous reviendrons à ces interactions plus en détail dans les deux derniers chapitres).

3. Croissance des couches épitaxiales : Processus de surface

Pour répondre aux besoins actuels des industries de la microélectronique et de l’optoélectronique, les couches minces semi-conductrices doivent être aussi uniformes que possible (idéalement à l’échelle atomique) avant la croissance des couches ultérieures. Les

détails microscopiques des processus de croissance sont donc d'une importance considérable pour la fabrication des structures multicouches stables. Les processus cinétiques de la croissance seront en général déterminés par la nature des matériaux et la qualité de la surface initiale du substrat ainsi que par l'environnement physique pour la croissance (technique utilisée) et les conditions expérimentales. Le mode de croissance dominant est dicté par plusieurs paramètres tels que l'énergie de surface et les processus cinétiques existant sur les terrasses et au niveau du bord des marches. La partie qui suit traite de l'effet de chacun de ces derniers sur le mode de croissance qui aura lieu.

3.1. Équilibre thermodynamique des surfaces épitaxiées

Expérimentalement, la croissance épitaxiale aura lieu lorsque le gaz d'atomes à déposer est sursaturé, ce qui conduit à une condensation des atomes sur le substrat plus rapide que leur désorption (ré-évaporation). En fait, en fonction des conditions de dépôt, certains des processus microscopiques à la surface de l'échantillon peuvent être cinétiquement interdits ou, au contraire, un équilibre thermodynamique local pourra être atteint. Cet équilibre thermodynamique est atteint lorsque les processus antagonistes de la croissance, qui sont la condensation et la désorption des atomes en surface, se font à la même vitesse. Il n'y a alors pas de croissance nette, le système est stationnaire et l'ensemble des quantités microscopiques reste inchangé, même si les processus microscopiques ne sont pas arrêtés¹. Lorsque les principaux mécanismes microscopiques à la surface sont localement à l'équilibre thermodynamique, le résultat de la croissance pourra être décrit à partir des considérations thermodynamiques (énergie de surface/interface, relaxation des contraintes élastiques, etc).

3.2. Modes de croissance, aspect thermodynamique

Il existe plusieurs modes de croissance d'un matériau M sur un substrat S, supposés infinis. Venables [Venables 84] a établi un critère pour prédire le mode de croissance en se basant sur l'évaluation de la quantité $\Delta\gamma = \gamma_S - \gamma_M - \gamma_{MS}$ où $\gamma_S, \gamma_M, \gamma_{MS}$ sont respectivement l'énergie de surface de substrat, l'énergie de surface du matériau déposé et l'énergie de l'interface entre le substrat et le matériau déposé. Pour connaître le mode suivant lequel la croissance s'effectue, il faut savoir si les conditions favorables pour le matériau M

¹ La croissance cristalline est donc en toute rigueur toujours un processus hors de l'équilibre thermodynamique, et l'état final de la surface est toujours influencé par la cinétique.

de s'étaler sur toute la surface du substrat S sont remplies ou, au contraire, pour que la surface couverte par M soit minimisée. Cela revient à étudier le signe de $\Delta\gamma$.

- si $\Delta\gamma \geq 0$, l'énergie d'adhésion est suffisante pour que les deux couches épitaxiées adhèrent l'une sur l'autre : le matériau M va avoir tendance à couvrir toute la surface du substrat (on dit qu'il mouille le substrat) et la croissance sera bi-dimensionnelle (appelé aussi croissance Frank-van der Merwe [Frank 49], Fig.I-3-b). Chaque couche non terminée du cristal tend à se compléter avant qu'une couche nouvelle commence à croître. Pour cela ce mode est désigné aussi par « croissance couche par couche ». Ce mode de croissance est favorisé lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. En plus de la croissance homoépitaxiale, on retrouve de nombreux exemples en hétéroépitaxie de semi-conducteurs en accord de maille (par exemple GaAlAs/GaAs ou $\text{In}_{0.46}\text{Ga}_{0.54}\text{As}$ sur InP) et des métaux (par exemple Cd/W et Xe sur graphite [Thomy 81]).

- si $\Delta\gamma \leq 0$, dans ce cas, la croissance de M sur S se fera de telle manière à minimiser la surface du matériau M (on dit aussi que le matériau M mouille partiellement le substrat S, la croissance sera tri-dimensionnelle (ou mode de Volmer-Weber [Volmer 26], Fig.I-3-a), sur laquelle des petits germes se forment à la surface du substrat. Les germes vont croître pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés qui se fait par formation d'îlots. Ce mode de croissance est observé dans les systèmes Au sur graphite et Pb sur graphite, par exemple et pendant la croissance de certains métaux (Cu/Cu [Ernst 94] ou Ir/Ir [Wang 91])

- si le signe de $\Delta\gamma$ dépend de l'épaisseur, après un début de croissance bi-dimensionnelle jusqu'à une épaisseur critique, la formation d'îlots devient énergétiquement favorable, d'où une **transition d'un mode de croissance 2D vers 3D** ou croissance Stranski-Krastanov [Stranski 39], Fig.I-3-c. Cette transition apparaît comme une combinaison des deux modes précédents, elle n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte. Ce phénomène est à l'origine de la formation des structures auto-organisées et des ondulations dans les structures à contraintes compensées. Ce mode de croissance est observé, par exemple, lors de la croissance de $\text{Ge}_n/\text{Si}(001)$ par Roland, qui pense que la contrainte appliquée par le substrat sur le film en croissance joue un rôle important [Roland 93]. Par

conséquent un désaccord paramétrique suffisamment grand est, en particulier, nécessaire pour une telle transition comme c'est aussi le cas d' InAs sur GaAs [Massies 93].

Les trois principaux modes de croissance des couches minces sont illustrés sur la figure (I-6) qui présente l'évolution de la morphologie de la surface au fur et à mesure que la couverture de la surface θ (exprimée en monocouches, ML) augmente.

| Mode de croissance | Recouvrement | | |
|--|-----------------------|---------------------------|-----------------------|
| | $\theta < 1\text{ML}$ | $1 < \theta < 2\text{ML}$ | $\theta > 2\text{ML}$ |
| a) croissance par îlots 3D <i>Volmer-Weber</i> | | | |
| b) croissance couche par couche 2D <i>Frank-van der Merve</i> | | | |
| c) croissance 2D-3D <i>Stranski-Krastanov</i> | | | |

Fig.I-3- Modes de croissance des couches minces : évolution de la morphologie de surface en fonction du taux de recouvrement θ .

3.3. Processus cinétiques intervenant dans la croissance

Les principaux processus impliqués dans la croissance des couches minces à partir de la phase vapeur sont représentés schématiquement sur la figure (Fig.I-4) et font intervenir des facteurs tels que la diffusion de surface, la nucléation et la croissance des germes. La morphologie de la surface dépend de la compétition entre ces différents facteurs cinétiques. En particulier, si des défauts tels que des marches sont présents sur le substrat, les atomes vont être préférentiellement capturés par ces marches où ils sont plus fortement liés au substrat [Burton 50, Venables 86]. Les temps caractéristiques intervenant lors de la croissance sont [de la Figuera 95] :

- τ_D le temps dont un atome a besoin pour diffuser jusqu'à un bord de marche. Ce temps est inversement proportionnel au coefficient de diffusion, D , et augmente avec la largeur de la terrasse, L . Il est donné par :

$$\tau_D = \frac{L^2}{4D} \quad (\text{I-1})$$

- τ_{MC} le temps nécessaire pour déposer une monocouche (en considérant que le temps de réévaporation de l'atome est supérieur à τ_{MC}) :

$$\tau_{MC} = n_s / F \quad (I-2)$$

avec n_s , le nombre de sites par unité de surface et F , le flux de dépôt.

La condition $\tau_D \ll \tau_{MC}$ est nécessaire pour que la nucléation en bord de marche joue un rôle dominant. Cela implique que la longueur de diffusion $L_D \equiv (4Dn_D / F)^{1/2}$ doit être plus grande que la largeur de la terrasse. La valeur de ces paramètres peut être contrôlée numériquement. En effet, L_D dépend de la température du substrat et du taux de dépôt. De plus, L_D peut être modifiée en utilisant une surface vicinale, et selon l'angle de coupe (ou de désorientation des marches), on peut avoir des terrasses plus ou moins larges. Ainsi, à titre d'exemple, le mode de croissance par avancée de marches (croissance par incorporation d'atomes sur le bord inférieur de marches due à l'effet Ehrlich-Schwoebel - §.4.2.c), a été proposé par Petroff [Petroff 84] comme une méthode permanente permettant de fabriquer des fils quantiques semi-conducteurs.

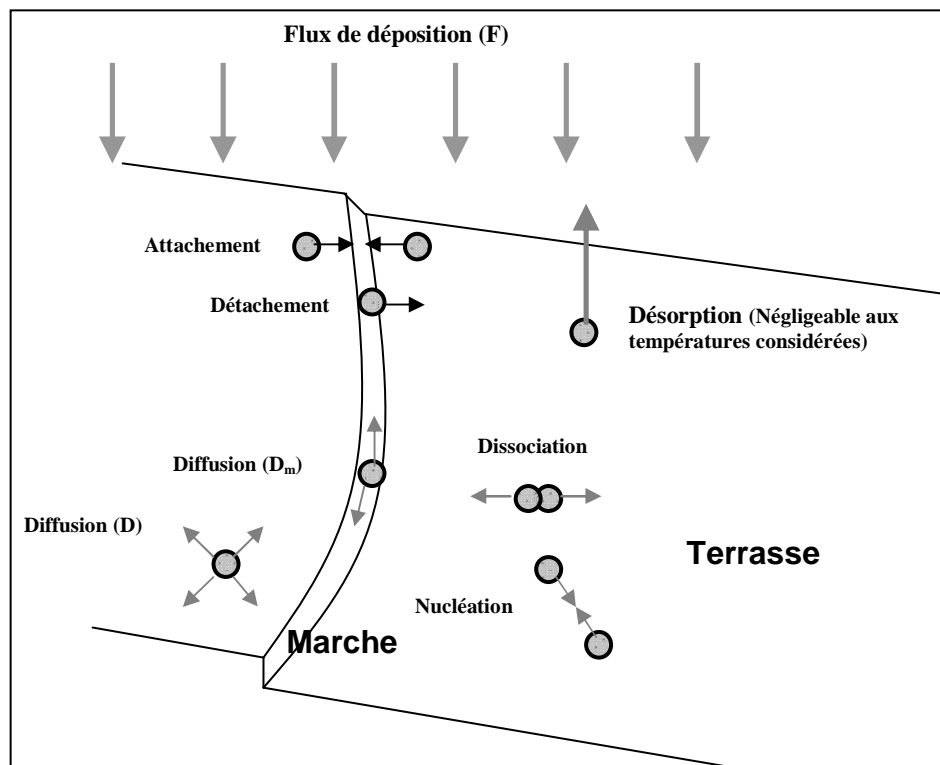


Fig.I-4-Mécanismes élémentaires de la croissance: dépôt, diffusion, attachement/détachement, nucléation, dissociation.

Lors de la croissance épitaxiale, la dynamique de croissance est déterminée par la cinétique d'incorporation des atomes dans la phase solide. Plusieurs mécanismes élémentaires en compétition sont impliqués (Fig.I-4) : (1) Adsorption des atomes incident à la surface. (2) diffusion des adatoms ainsi formés, (3a) nucléation de nouveaux îlots ou (3b) attachement à un bord de marche. La compétition entre nucléation (3a) et avance des marches (3b) fixe une distance minimale caractéristique entre îlots (c'est la longueur de nucléation ℓ_n ou longueur de diffusion). Elle est fonction du temps de vie (avant dissociation) des germes formés. A suffisamment basse température les dimères sont stables, soit une taille critique de germe $i=1$, et immobiles [Brune 1998]. La longueur de nucléation ℓ_n , ne dépend alors que du rapport D/F [Pimpinelli 98] :

$$\ell_n \propto \left(\frac{D}{F} \right)^{1/6} \quad (\text{I-3})$$

De manière générale ℓ_n augmente avec la température.

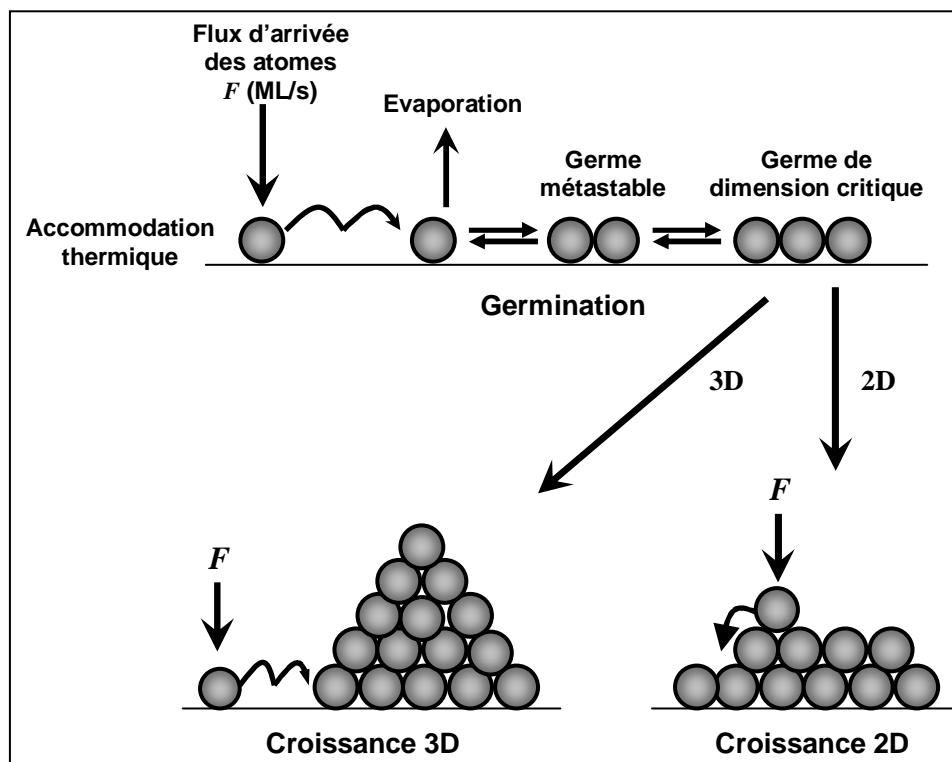


Fig.I-5- Principaux processus cinétiques impliqués dans la germination.

3.4. Régimes de croissance

Il est possible de catégoriser les modes de croissance épitaxiale à partir de la cinétique de diffusion en définissant un nombre de Péclet qui est donné par le rapport entre la vitesse d'avancement des marches et la vitesse de diffusion des atomes vers les marches. En nommant F le flux de croissance en monocouches par seconde (ML/s), la vitesse à laquelle les marches se déplacent est approximativement :

$$v_{\text{marche}} = F\langle\ell\rangle, \quad (\text{I-4})$$

où $\langle\ell\rangle$ est la valeur moyenne de la largeur des terrasses. La vitesse à laquelle les adatoms diffusent vers les marches est approximativement donnée par $v_{\text{adatome}} = D_s/\langle\ell\rangle$ où D_s est le coefficient de diffusion de surface des adatoms. Le rapport de ces deux vitesses, $\langle\ell\rangle^2 F/D_s$, est un nombre de Péclet, sans dimension, qui mesure l'importance relative entre le flux convectif et le flux diffusif.

Les régimes de croissance correspondant à différentes valeurs du nombre de Péclet sont indiqués au tableau ci-dessous. Lorsque le taux de croissance est faible et que la diffusion des adatoms vers les marches est rapide, l'incorporation des atomes à la couche a lieu principalement aux marches. Dans ce mode de croissance par propagation des marches (step-flow), les atomes atteignent rapidement les sites énergétiquement favorables en bordure des marches avant d'avoir eu le temps d'interagir entre eux. Il s'agit du mode de croissance le plus simple et le plus souhaitable pour bien contrôler l'incorporation des atomes à la nouvelle couche. Étant donné que la diffusion est un processus activé thermiquement, la croissance par propagation des marches aura lieu à haute température et pour des taux de croissance relativement faibles. Lorsque le nombre de Péclet est de l'ordre de l'unité, la croissance peut toujours avoir lieu par propagation des marches mais on observe une certaine accumulation des atomes sur les terrasses. Lors de la croissance par propagation des marches, celles-ci rejoignent ces adatoms et on assiste à une oscillation entre l'accumulation des adatoms sur les terrasses et leur annihilation à travers le flux des marches. Étant donné que ce phénomène est bien décrit par l'ajout d'un terme de premier ordre dans l'équation d'évolution et que l'importance du terme diffusif est réduite, ce régime de croissance est qualifié de convectif.

| Nombre de Péclet | Mode de croissance épitaxiale |
|---------------------------------------|---|
| $\langle \ell \rangle^2 F/D_s \ll 1$ | Croissance par propagation des marches - régime diffusif |
| $\langle \ell \rangle^2 F/D_s \sim 1$ | Croissance par propagation des marches - régime convectif |
| $\langle \ell \rangle^2 F/D_s > 1$ | Germination et croissance 2D |
| $\langle \ell \rangle^2 F/D_s \gg 1$ | Croissance 3D statistique |

Tableau I-1- Modes de croissance épitaxiale en fonction de la grandeur du nombre de Péclet [Desjardins, <http://www.phys.polymtl.ca/>]

Lorsque le nombre de Péclet devient nettement supérieur à l'unité, l'accumulation des atomes sur les terrasses est alors très importante et ces atomes sont libres d'interagir pour former des germes bidimensionnels. Lorsque les germes sont métastables et se dissocient rapidement, leur principal effet est de nuire à la diffusion. Cependant, dans d'autres cas, ces germes peuvent être permanents. Dans ce cas, ils modifient considérablement la cinétique de croissance. En effet, ces germes fournissent des sites énergétiquement favorables pour l'incorporation des atomes. Selon les caractéristiques de la migration et de l'attachement des atomes, la croissance bi-dimensionnelle peut être préservée ou, au contraire, on peut assister à la formation d'îlots tridimensionnels.

Enfin, notons que la croissance statistique domine lorsque la mobilité des atomes sur la surface est presque nulle. Chaque atome 'colle' à l'endroit où il arrive sur la surface. Sous un flux uniforme et aléatoire, le nombre d'atomes dans une colonne donnée est bien décrit par la distribution de Poisson : l'uniformité de la surface diminue exponentiellement avec l'épaisseur de la couche déposée.

4. Les instabilités de surfaces en épitaxie

Le contrôle de la morphologie des surfaces cristallines pendant la croissance est crucial pour les applications technologiques. Or les surfaces en croissance sont fréquemment affectées par des instabilités morphologiques. Leur maîtrise est donc très importante, et l'enjeu peut être soit de les éviter dans le but de conserver des surfaces planes, soit au contraire de les exploiter, puisque le développement des instabilités peut être vu comme étant une source de nano-structuration spontanée des surfaces. D'un point de vue fondamental, l'étude de ces instabilités est très intéressante car leur origine n'est pas toujours comprise malgré les nombreuses études et modèles qui ont été proposés [Politi 00a, Krug 02, Barvosa 98].

Cette partie est consacrée à l'étude de ces instabilités morphologiques. Après un rappel des instabilités les plus connues, nous exposons les idées proposées jusqu'à présent en vue de comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine de leurs apparitions.

Les instabilités ont des origines multiples : elles peuvent être géométriques (lorsque le flux de dépôt est oblique), mais elles sont généralement d'origine cinétique (existence d'une anisotropie de diffusion en surface), thermodynamique (présence d'une différence des paramètres de maille entre le substrat et l'adsorbat) ou thermodynamique-élastiques (contraintes). Celles qui nous intéressent le plus dans cette thèse sont les instabilités cinétiques qui sont utilisées comme moyens de nano-structurations en physique des surfaces.

4.1. Quelques formes des instabilités cinétiques

D'une manière générale, on appelle « instabilité » une perturbation de la surface d'un cristal qui s'amplifie au cours du temps (de la croissance), conduisant à la formation de nouvelles terrasses ou facettes et la distorsion du bord des marches qui prennent des formes plus compliquées. Les instabilités cinétiques se présentent sous trois formes différentes : instabilité de collines (ou îlots) sur des surfaces de haute symétrie et instabilités de mise en paquet et de méandrage sur des surfaces à marches.

Dans ce travail, nous nous sommes plutôt intéressés aux instabilités morphologiques qui se développent pendant la croissance des surfaces vicinales.

4.1.a. Le facettagé

Les propriétés énergétiques des marches atomiques gouvernent la morphologie des surfaces et sont cruciales pour comprendre la forme des cristaux, la croissance épitaxiale, la fabrication de nanostructures ou la rugosité. La grandeur énergétique pertinente $f(\eta)$ ($\eta = \tan\phi$)

caractérisant ces surfaces est l'énergie de surface par unité de surface projetée sur le plan des terrasses. La courbe $f(\eta)$ entre deux directions de haute symétrie est très proche d'une droite, et la pente à l'origine, correspondant à des marches infiniment éloignées, donne l'énergie de marche sur la surface $\eta=0$. L'écart de $f(\eta)$ au comportement linéaire, bien que très faible, pilote la stabilité de ces surfaces. Si la courbe se situe au dessus de la droite joignant deux orientations \mathbf{n}_0 ($\eta_0=\tan\phi_0=0$) et \mathbf{n}_1 ($\eta_1=\tan\phi_1$) alors il y aura facettage et toutes les surfaces vicinales entre ces deux directions seront instables, le système a tendance à former deux facettes macroscopiques d'orientation \mathbf{n}_0 et \mathbf{n}_1 .

Il faut noter que la forme de la courbe $f(\eta)$ reste très schématique. En effet, pour une classe très générale de potentiels d'interaction empiriques (s'appliquant aux métaux), la stabilité est extrêmement sensible à la portée des interactions entre marches, notamment lorsque la portée du potentiel s'étend jusqu'aux deuxièmes voisins d'un réseau cfc, toutes les surfaces vicinales sont instables et conduisent à un facettage à température nulle [Desjonquères 02]. Même la prise en compte des effets quantiques par un calcul de structure électronique complet, ne résout pas tout à fait le problème. En revanche, il modifie singulièrement la situation en introduisant des interactions de type oscillantes qui donnent naissance à des multiples comportements possibles (notamment le facettage, observé dans certains métaux) [Desjonquères 02].

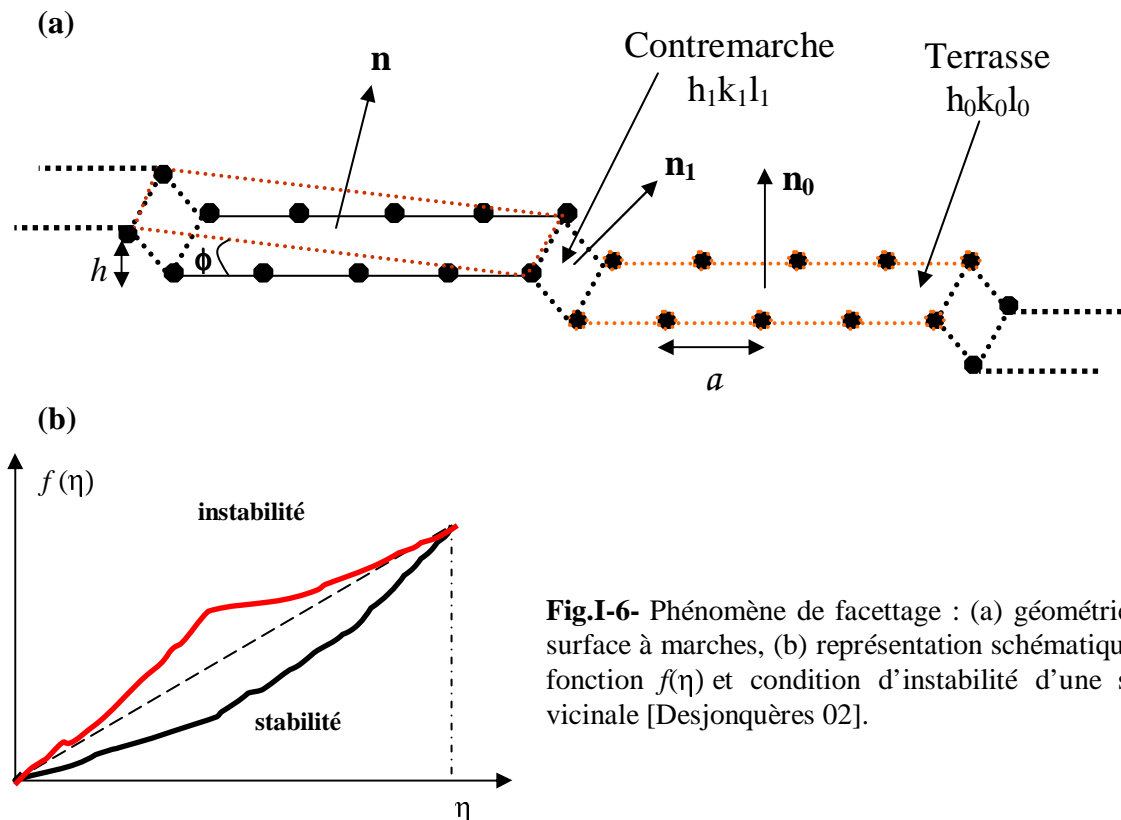


Fig.I-6- Phénomène de facettage : (a) géométrie d'une surface à marches, (b) représentation schématique de la fonction $f(\eta)$ et condition d'instabilité d'une surface vicinale [Desjonquères 02].

4.1.b. L'instabilité de collines

Cette instabilité affecte le mode de croissance par nucléation d'îlots des surfaces de hautes symétries. Elle se caractérise par l'apparition sur ces surfaces de collines et de vallées ("mounds" and "hills"). Ces structures ont une forme parfois isotrope, leur taille et leur densité moyenne est plus ou moins régulière et dépendent étroitement des conditions de croissance. Dans certains cas, ces structures montrent une forme allongée due à une forte anisotropie dans une direction préférentielle, on parle alors de buttes (voir chapitre II).

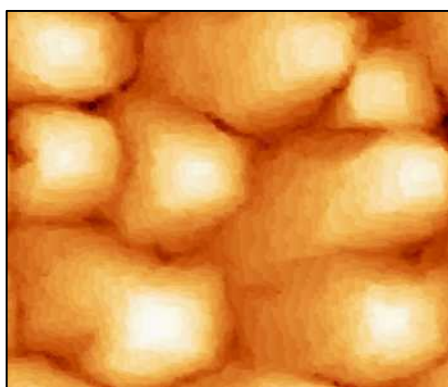


Fig.I-7- Simulation MC de l'instabilité de collines sur une surface initiale plane : 200x200 sites

4.1.c. L'instabilité de la mise en paquets et de méandrage des marches

Dans le mode de croissance par écoulement des marches d'une surface vicinale, le train de marches "avance" dans la direction des marches descendantes. Cependant, la vitesse n'est pas la même pour toutes les marches, et d'autre part pour une marche donnée, la vitesse peut varier d'un point à un autre de la marche car il existe des fluctuations naturelles de la vitesse². Ces fluctuations s'amplifient en fonction du temps (de la croissance), et peuvent conduire, selon la direction de la déformation du bord des marches, à deux formes d'instabilité :

- perpendiculaire aux marches (suivant la pente), d'une part, c'est l'instabilité de mise en paquet des marches (step-bunching en anglais) qui se produit lorsque les marches avancent avec des vitesses différentes mais toute en restant quasiment parallèles entre elles (Fig.I-8-c). Ce qui se traduit par l'apparition des régions denses en marches séparées par de larges terrasses. Le nombre de marches contenues dans un paquet évolue en fonction du temps de dépôt avant de se stabiliser à une valeur caractéristique de l'amplitude de cette instabilité, on

² Les fluctuations peuvent être d'origine intrinsèques, due aux interactions entre marches, ou extrinsèques, par exemple la présence des impuretés en quelques endroits de la surface (voir plus loin)

parle plutôt d'une structure en étages séparés par des canaux parallèles à la direction des marches.

- parallèlement aux marches, d'autre part, c'est l'instabilité de "méandrage des marches" qui résulte d'une déformation (ou ondulations) du profil des bords des marches (Fig.I-8-b). Elle est présente lorsque ces ondulations sont en phase les unes par rapport aux autres, et s'amplifie en fonction du temps de la croissance (ou du nombre de couches déposées) aboutissant à la formation des structures en forme de doigts ou "buttes" dans la direction perpendiculaire aux marches, séparés par des sillons.

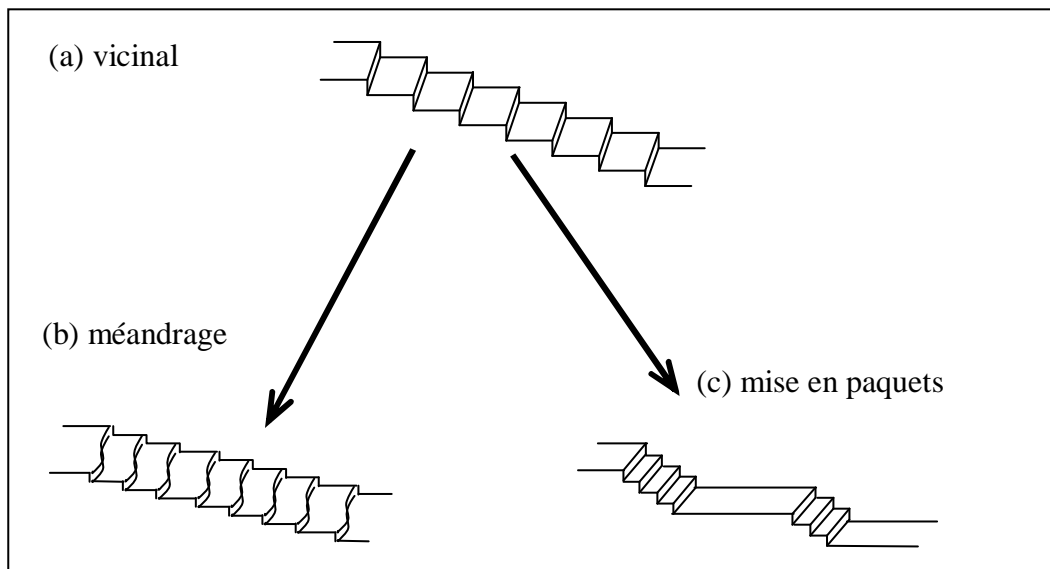


Fig.I-8- Instabilité de la mise en paquets et de méandrage des marches : schéma représentant une surface vicinale (a), les marches sont rectilignes et parallèles. Pendant la croissance, cette surface est instable. L'instabilité peut avoir lieu sous forme: (b) d'ondulations du bord des marches : méandrage ou par (c) des mouvements de translation perpendiculaire aux bords des marches, ce qui donne des régions plus denses en marches que d'autres : mise en paquets.

4.2. Origines possibles des instabilités

L'importance de contrôler les instabilités morphologiques de croissance a suscité de nombreuses études pour comprendre leurs origines. Les explications données à l'apparition de ces instabilités sont également très différentes.

4.2.a. Les effets thermodynamiques

- Thermodynamique des marches

L'énergie libre, par unité de surface, projetée sur la face dense d'une face vicinale, s'écrit en fonction de la densité de marches, où la pente $m = \frac{1}{\ell} = \frac{\tan \phi}{h}$ [Williams 91, Jeong 95] :

$$f(T, m) = f_0(T) + \beta(T).m + g(T).m^3 \quad (\text{I-5})$$

avec f_0 l'énergie libre par unité de surface de la face dense, β l'énergie libre par unité de longueur d'une marche isolée, et g un coefficient d'interaction entre marches pour un potentiel en $1/\ell^2$. Dans le cas où la surface en question est composée d'un seul type d'atomes, la tension de surface γ et l'énergie libre f sont reliées par la relation : $f = \gamma / \cos(\phi)$. La tension de surface, γ , est une quantité déterminante vis à vis de la stabilité thermodynamique de la surface (voir Fig.I-10-b).

- Forces de rappel entre marches dans la direction perpendiculaire

Les marches d'une surface vicinale sont soumises à différentes interactions (interactions entropiques, élastiques, dipolaire, voir chapitre IV) qui tendent à ramener le train de marches vers sa morphologie d'équilibre. Les relaxations frustrées des atomes des fronts de marches, aussi que la condition de non croisement entre marches (Fig.IV-4), sont à l'origine d'une interaction répulsive en $1/\ell^2$. Les interactions répulsives entre marches contribuent à la résistance à la modification des largeurs de terrasse ou "rigidité" dans la direction perpendiculaire aux marches.

Dans un modèle unidimensionnel (1D), avec une énergie libre f_0 uniforme (pas de construction) et un seul type de marche, le potentiel d'interaction entre marches par unité de

longueur s'écrit : $V(\ell) = \frac{g}{\ell^2}$ [Bartelt 90] où g est un coefficient qui décrit l'intensité

d'interaction entre marches. La pression exercée sur une marche par ses voisines est la dérivée du potentiel par rapport à la distance entre ces marches. Une longueur caractéristique associée

à la rigidité dans la direction perpendiculaire aux marches, $V''(\ell) = \frac{6g}{\ell^4}$, est définie par [Liu

98] :

$$\tilde{\Gamma}_{\perp} = \frac{\Omega^2 V''(\ell)}{k_B T} \quad (\text{I-6})$$

où $\Omega = a^2$, où a est le paramètre de maille.

Les interactions entre l'anisotropie de surface et la rigidité des marches induisent une instabilité ayant une longueur d'onde finie correspondant au méandre. Cette instabilité se produit au-delà d'une valeur seuil qui dépend de l'amplitude relative de la différence des flux

« déstabilisants » et la rigidité « stabilisante ». La dynamique du méandre est gouvernée par l'équation de Kuramoto-Sivashinski [Frisch 06].

- Rigidité de ligne dans la direction parallèle aux marches

La déformation d'un profil de front de marches se manifeste par l'apparition d'une courbure, donc elle nécessite la création de crans. La résistance à la rotation et à l'élongation du bord de marche, se traduit par une rigidité de ligne (ou rigidité dans la direction parallèle aux marches), définie par :

$$\tilde{\beta} = \beta + \frac{\partial^2 \beta}{\partial \theta^2} \quad (\text{I-7})$$

où β est l'énergie libre par unité de longueur d'une marche isolée et θ est l'angle local de désorientation par rapport à la marche droite. Là aussi, on peut définir une longueur caractéristique associée à la rigidité dans la direction parallèle aux marches appelée longueur de capillarité et s'écrit :

$$\tilde{\Gamma}_{//} = \frac{\Omega \tilde{\beta}}{k_B T} \quad (\text{I-8})$$

Les deux longueurs caractéristiques $\tilde{\Gamma}_{\perp}$ et $\tilde{\Gamma}_{//}$ associées aux rigidités du train de marches dans les deux directions (\perp et $//$) permettent d'estimer la portée des forces de retour à l'équilibre correspondantes.

- Potentiel chimique et courant de matière

Entre deux terrasses de largeurs respectives ℓ et ℓ' (Fig.I-9), il existe un courant de matière traversant l'interface (marche (m)) entre elles, qui s'exprime à l'aide d'un potentiel chimique μ_m . Tout gradient du potentiel chimique va induire un courant de matière pour lequel les adatoms occuperont les positions où leur potentiel chimique est minimal. Notons que ce courant, est présent même en dehors d'un apport de matière (croissance) et permet le retour à l'équilibre de la surface lorsque celle-ci a subi une perturbation. Le potentiel chimique de la marche (m) s'écrit [Jeong 98] :

$$\mu_m = \mu_0 + \Omega [\tilde{\beta} \kappa + (V'(\ell) - V'(\ell'))]$$

soit :

$$\mu_m = \mu_0 + \Omega \left[\tilde{\beta} \kappa + 2g \left(\frac{1}{\ell^3} - \frac{1}{\ell'^3} \right) \right] \quad (\text{I-9})$$

où μ_0 est le potentiel chimique de la phase solide et κ est la courbure du bord de marche. Elle est prise positive pour un profil $\zeta(x)$ concave (voir Fig.I-9bis), soit :

$$\kappa = -\frac{\partial^2 \zeta(x)}{\partial x^2} \left/ \left[1 + \frac{\partial \zeta(x)}{\partial x} \right]^{3/2} \right. \quad (\text{I-10})$$

Le courant d'adatoms de la marche (m) à la marche $(m+1)$ voisine, dans le cas d'un transfert de matière limité par la diffusion sur les terrasses [Rettori 88] :

$$j_a = -\frac{D_t c_0^{eq}}{k_B T} \frac{(\mu_{m+1} - \mu_m)}{\ell_m} \quad (\text{I-11})$$

Dans cette expression, interviennent la différence des potentiels chimiques entre les marches (m) et $(m+1)$, la largeur de la terrasse entre ces marches, la mobilité des adatoms sur les terrasses et leur concentration à l'équilibre, c_0^{eq} , avec une marche droite. Ce courant intègre les forces de retour à l'équilibre dues à l'interaction répulsive entre marches et la rigidité de ligne d'après (I-9) et (I-10). Même si dans l'équation (I-11) la diffusion le long des bords de marches n'est pas prise en compte, elle décrit néanmoins de façon adéquate la relaxation d'un paquet de marches droites (répulsion entre marches) [Bartelt 94] ou de monticules pyramidaux au-dessus de la température ambiante [Zuo 97].

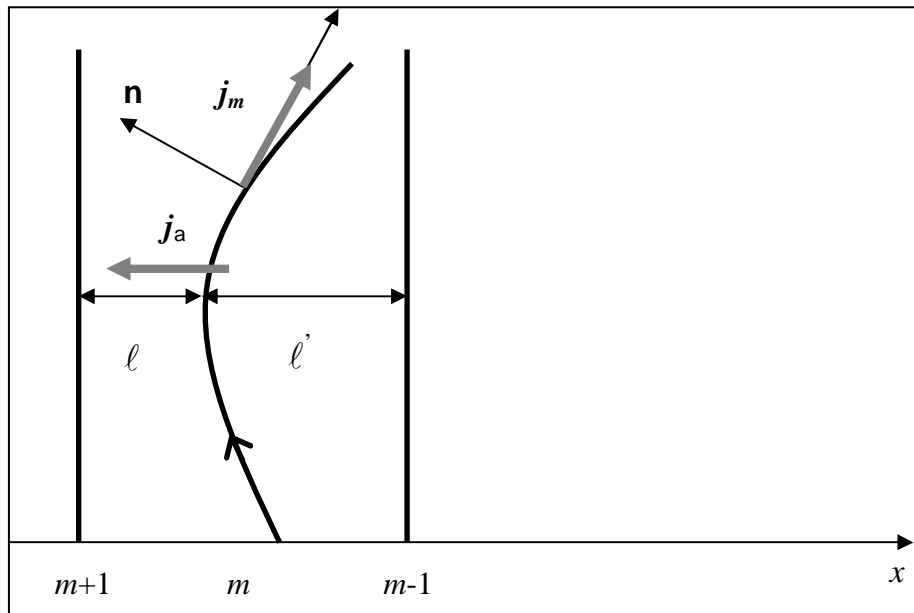


Fig.I-9- Perturbation bi-dimensionnelle dans un train de marches, courant de matière entre deux marches et le long d'une marche.

- Fluctuations, excursions

A température nulle, nous avons vu que les marches sont plutôt droites (pas de génération de crans d'origine thermique). Lorsque T est non nulle, une marche fluctue autour de sa position moyenne. Les excursions d'une marche sont caractérisées par un profil $\zeta(x)$ dont l'amplitude statistique est mesurée par l'écart type (ou largeur de marche) :

$$w = \sqrt{\langle \zeta(x)^2 \rangle} . \quad (\text{I-12})$$

A l'équilibre, les corrélations latérales déterminent la diffusivité d'une marche (isolée) définie par [Bartelt 90]:

$$b^2(T) = \langle \zeta(x+a)\zeta(x) \rangle = k_B T a / \tilde{\beta} . \quad (\text{I-13})$$

Elle représente le carré de l'excursion moyenne par site le long du bord de marche (compactes) et peut se calculer à partir d'une statistique de crans (taille et densité). Dans le cas d'une marche entre deux murs distants de 2ℓ , la longueur de corrélation moyenne ζ_m est reliée à la diffusivité par la relation [Bartelt 90-92] :

$$\zeta_m(T) = \frac{4a}{\pi^2} \frac{\ell^2}{b^2(T)} \quad (\text{I-14})$$

Les excursions des bords de marche génèrent une distribution des largeurs de terrasse autour de la valeur moyenne $\langle \ell \rangle$ fixée par l'angle vicinal. La prise en compte des interactions répulsives en ℓ^2 fait intervenir la largeur de marche w :

$$\zeta_m(T) = 2a \frac{w^2}{b^2(T)} \quad (\text{I-15})$$

Nous revenons aux fluctuations des marches dans les deux derniers chapitres quand nous étudions la dynamique de relaxation des marches et l'effet des paramètres de la croissance sur la distribution des largeurs des terrasses (TWDs).

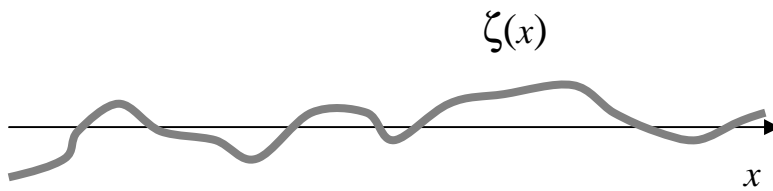


Fig.I-9bis- Profil d'une marche $\zeta(x)$ par rapport à sa position moyenne (axe x).

- Minimisation de l'énergie de surface, le facettage

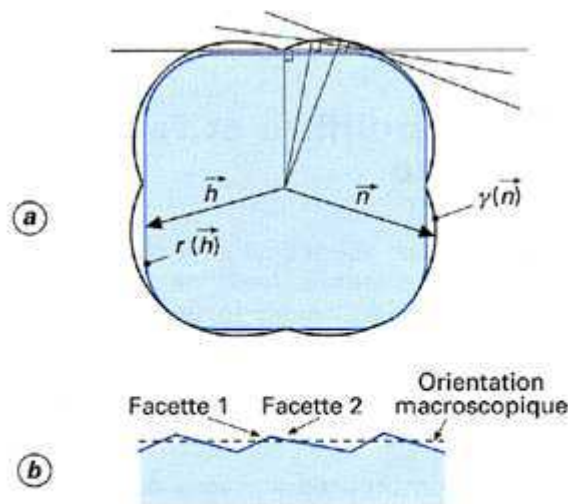
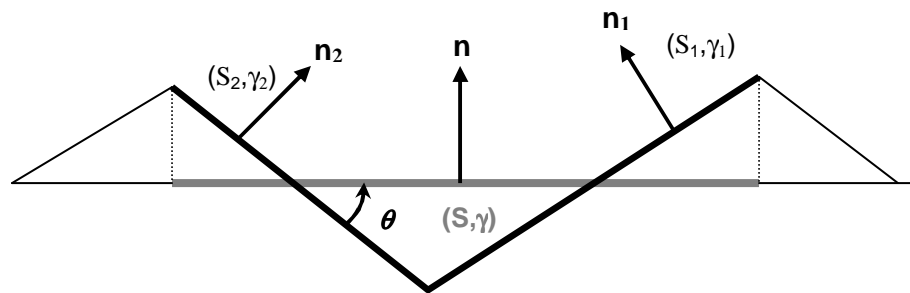
Très souvent, les surfaces solides ne sont pas dans l'état thermodynamique d'équilibre stable, mais dans des états métastables dont la morphologie dépend fortement de la manière dont la surface a été créée ou traitée. La métastabilité de nombreuses surfaces de solides provient généralement de l'absence d'une diffusion suffisante des atomes. Cette diffusion peut être bloquée par des barrières énergétiques supérieures à l'énergie thermique ($k_B T$) ou s'effectuer avec une vitesse infiniment lente. La surface peut subir spontanément une transformation qui aboutit à la création de plusieurs régions à densité de marches différentes. L'énergie libre de la nouvelle surface d'équilibre est diminuée par rapport à celle de la surface initiale.

Le problème de la stabilité vis-à-vis du facettage est ancien et fut décrit pour la première fois par Herring [Herring 51] qui proposa une construction géométrique relativement complexe pour déterminer la stabilité d'une orientation cristalline. Ce problème essentiel pour déterminer la forme d'équilibre des cristaux, a été repris par de nombreux travaux [Jeong 1999] [Desjonquères 02] et traité d'une manière algébrique. En partant du théorème de Wulff³, la condition de stabilité vis à vis du facettage peut être décrite de la façon simple : étant donnée une surface Σ d'orientation \mathbf{n} et d'aire S , celle-ci se transforme en deux facettes Σ_1 et Σ_2 , d'orientation \mathbf{n}_1 (aire S_1) et \mathbf{n}_2 (aire S_2), tout en gardant son orientation moyenne si [Villain 95, Nozière 91] :

$$\gamma(\mathbf{n})S > \gamma(\mathbf{n}_1)S_1 + \gamma(\mathbf{n}_2)S_2 \quad (\text{I-16})$$

La figure (Fig.I-10-a) montre le principe du diagramme de Wulff, ou γ -graphe. C'est un diagramme polaire dans lequel on représente, pour chaque direction cristallographique (\mathbf{n}), un plan perpendiculaire à (\mathbf{n}) à une distance de l'origine proportionnelle à $\gamma(\mathbf{n})$. L'enveloppe intérieure de tous ces plans détermine, sous forme d'un diagramme polaire $r(\mathbf{h})$, la forme d'équilibre stable d'un cristal, à un facteur d'échelle près, qui est fixé par la connaissance du volume de matière. Les **points singuliers** du γ -graphe correspondant à des minima de tension de surface donnent naissance aux facettes. Divers modèles ont été développés pour calculer γ . Il en résulte généralement que les surfaces de bas indices cristallographiques, et donc de haute symétrie, sont les plus stables.

³ La démonstration du théorème de Wulff est basée sur une description continue du cristal sans prendre en compte le caractère discret du réseau cristallin. La connaissance de l'énergie de surface γ permet de trouver la forme d'équilibre d'un cristal à l'aide du théorème de Wulff.



La courbe formée de quatre lobes est le diagramme polaire $\gamma(\vec{n})$ de la tension de surface avec quatre minimums.
La forme d'équilibre stable du cristal est indiquée par le diagramme polaire $r(\vec{h})$

Fig.I-10- (a) Exemple de construction de Wulff et formes d'équilibre, (b) schéma de la décomposition d'une face (\vec{n}, S, γ) en deux facettes $(\vec{n}_1, S_1, \gamma_1)$ et $(\vec{n}_2, S_2, \gamma_2)$

La forme d'équilibre stable d'une surface macroscopique dont l'orientation est instable d'après la construction de Wulff peut se présenter sous forme de facettes stables (facette 1 et facette 2, dans la figure I-10-b) dont l'orientation macroscopique moyenne reste inchangée. L'aire de la surface est accrue, mais l'énergie libre est réduite. Dans la recherche du minimum d'énergie libre de surface, la contribution entropique est importante. Un désordre de configuration peut être stable car il contribue à diminuer l'énergie libre et conduire à des

modifications significatives de la forme macroscopique d'une surface telles que la disparition de certaines facettes.

- L'électromigration

Lorsqu'un substrat est chauffé par effet Joule grâce à un courant qui traverse le matériau, cela produit un champ électrique qui influence la diffusion des atomes sur les terrasses (effet dénommé électromigration). Théoriquement, Stoyanov a remarqué que cela peut provoquer un regroupement des marches [Stoyanov 91]. Ceci est en accord avec les expériences de Latychev sur le Si(111) [Latychev 89-90]. La diffusion des atomes sur les terrasses devenant anisotrope dans la direction de la pente de la surface, l'apparition des instabilités due à l'électromigration, est similaire à celle induite par une asymétrie d'incorporation aux marches (voir §.4.2.c). L'électromigration constitue une explication tout à fait satisfaisante de l'instabilité de mise en paquets des marches, dans certains systèmes physiques où cette instabilité a été observée. Ainsi, ce phénomène a suscité de nombreuses études. Entre autre, des études quantitatives de la structuration des surfaces vicinales par la mise en paquets des marches ont été réalisées, à la fois d'un point de vue théorique [Sato 90, Stoyanov 98-00] et d'un point de vue expérimental [Fujita 99, Homma 00], qui ont permis de mieux comprendre les mécanismes de cette décomposition.

4.2.b. Les effets dus à la contrainte

Au-delà des contraintes extérieures (imposées), quel que soit le mode de croissance utilisé, les couches épitaxiées sont plus ou moins contraintes. Cet état de contrainte est dû surtout au *désaccord de paramètre de maille* entre adsorbat et substrat. Il varie naturellement avec les paramètres de dépôt et influence la morphologie des couches hétéroépitaxiées. Ce défaut de maille met en concurrence deux énergies : une énergie élastique volumique et une énergie de surface dont la forme d'équilibre (stabilité de la surface) dépend du rapport entre ces deux énergies [Grinfeld 86]. L'énergie élastique emmagasinée dans la couche hétéroépitaxiée, proportionnelle au carré de la contrainte [Grinfeld 86], détermine le mécanisme de relaxation de l'adsorbat. Trois domaines sont généralement distingués : A faible énergie élastique, la diffusion des atomes à la surface (ou la déformation élastique de la maille) permet de relaxer les contraintes. Une plus grande énergie élastique peut donner lieu à des instabilités morphologiques de croissance (rugosité, ondulation de la couche, croissance d'îlots 3D) dont les détails, notamment le rôle de la cinétique, ne sont pas totalement

déterminés à ce jour. Enfin, lorsque cette énergie élastique dépasse une valeur critique elle est relaxée par la nucléation de dislocations à l'interface.

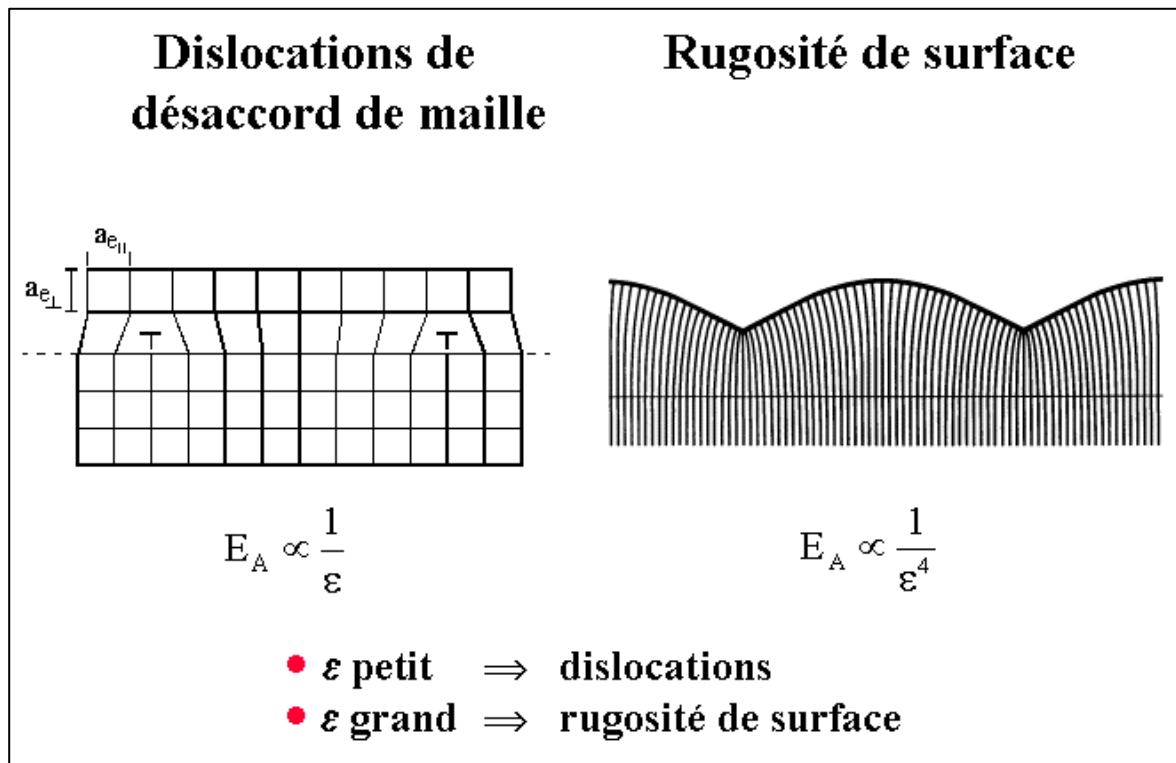


Fig.I-11- Instabilité due à la contrainte : effet de désaccord de maille. ϵ : déformation, E = énergie de surface. (loi de Hook: contrainte= $\sigma=E\epsilon$) [Desjardins, <http://www.phys.polymtl.ca/>].

En se focalisant sur le régime des instabilités morphologiques, il a été prouvé expérimentalement que l'apparition d'une instabilité de croissance se produit au-delà d'une épaisseur critique, h_c , où l'énergie élastique due à la déformation (proportionnelle à h) l'emporte sur l'énergie de surface. Cette instabilité d'origine élastique a été observée dans des systèmes expérimentaux très variés et sous plusieurs formes.

- des modulations spatiales dans les multicouches contraintes de GaInAsP qui permettent une relaxation élastique partielle [Ponchet 93].
- une instabilité de type Stanski-Krastanov (îlots 3D) a été observée dans le cas de films de Ge déposés sur Si [Eaglesham 90, Vailionis 00, Rastelli 01] où des petits îlots avec des marches largement espacées se sont développés.
- une instabilité de mise en paquets de marches, par exemple dans les multicouches SiGe/Si(001) [Zhu 98, Berbezier 00] et InAlAs/InP [Georgakilas 99], a été également attribuée aux contraintes de surface.

Des modèles théoriques ont en effet été développés pour expliquer comment, d'un point de vue thermodynamique, la contrainte peut engendrer l'instabilité de mise en paquet [Tersoff 95, Israeli 01]. A titre d'exemple, Tersoff considère que, pour une couche contrainte, la discontinuité de la hauteur de la surface à chaque marche fait que la face latérale d'un côté du matériau contraint n'est pas compensée par une force égale de l'autre côté. Il y a donc une relaxation élastique aux marches qui produirait une interaction attractive à longue portée, entre les marches. Ainsi, la surface développe l'instabilité de la mise en paquets. De plus, l'instabilité est présente pour toute contrainte, même hors croissance (flux de dépôt nul, voir chapitre IV) ou pour une température très élevée. Ce qui signifie en particulier que cette instabilité semble davantage régie par l'énergétique du système que par la cinétique de l'écoulement des marches. Cependant, il faut noter que ce modèle est en désaccord avec les observations de Schelling [Schelling 99-00-01, Mühlberger 02] sur les multicouches de SiGe/Si. Cet auteur a étudié l'importance des effets thermodynamiques par rapport aux effets cinétiques et a montré que l'instabilité de mise en paquets apparaît déjà lors de l'homoépitaxie sur Si(100) vicinal [Schelling 99]. Selon lui, elle est d'origine purement cinétique, et pour preuve, disparaît lors d'un recuit. Puis il a montré que, au moins dans une grande région des paramètres de croissance, les processus cinétiques déterminent la morphologie des interfaces SiGe/Si, plutôt que les effets thermodynamiques. En effet, une faible concentration en Ge fait apparaître une couche plus lisse que celles où Si est seul (nous reviendrons sur ce point quand nous aborderons le problème des impuretés au chapitre suivant). Puis certaines morphologies, où des marches sont regroupées, se sont avérées instables thermiquement, indiquant encore le rôle dominant de la cinétique dans la formation des paquets.

Ces quelques exemples montrent que, s'il est certain que la contrainte joue un rôle essentiel dans la stabilité des surfaces épitaxiées, son rôle dans l'apparition de l'instabilité de la mise en paquets, n'est pas très bien établi. En revanche, dans la plus part des cas, les instabilités sont attribuées aux effets de la cinétique que nous détaillons au paragraphe suivant.

4.2.c. Les effets cinétiques

- *Asymétrie de l'incorporation aux marches : barrière Ehrlich-Schwoebel (ES)*

Nous avons vu (paragraphe : modes de croissances) que, les atomes diffusent sur les parties planes (terrasses) de la surface jusqu'à ce qu'ils trouvent un défaut cristallin (bord des marches) où ils s'incorporent. Mais lors de leur diffusion sur les terrasses, et si leur longueur de diffusion est supérieure à la distance moyenne qui sépare les marches, les adatoms vont

avoir la possibilité d'atteindre les bords de marches de deux manières différentes (Fig.I-12-a) : (i) soit à partir d'en face, ils peuvent alors s'incorporer en restant à la même hauteur sur la surface, (ii) soit à partir de derrière ou de dessus, ils doivent alors descendre d'une hauteur atomique pour s'incorporer. En 1966, Ehrlich et Hunda [Ehrlich 66] ont remarqué expérimentalement, sur le tungstène, que les adatoms ne descendaient pas facilement les bords de marche et qu'ils étaient réfléchis en bordure des marches descendantes (Fig.I-14-b). Cet effet ES fournit aujourd'hui l'explication à peu près universelle de l'instabilité des collines. C'est l'explication que donnent par exemple Buatier et al. [Buatier 00] à l'instabilité de collines qu'ils observaient lors de l'homoépitaxie de l'argent. Ce même effet a été utilisé par Schwoebel et Shipsey [Schwoebel 69] pour interpréter l'instabilité de mise en paquets des marches sur les surfaces vicinales. Ils ont montré qu'en introduisant une anisotropie à l'attachement en bord de marche que : (i) si les adatoms s'incorporent davantage à partir de la terrasse d'en face qu'à partir de celle du dessus, l'espacement entre les marches tend à s'uniformiser. Par contre (ii) les marches vont avoir tendance à s'apparier (instabilité de mise en paquet) dans le cas contraire. Schwoebel et Shipsey estiment, qu'en général, l'incorporation des atomes aux marches doit correspondre à la situation (i) du fait de la diminution de la coordination pour l'adatome qui contourne le bord de marche pour finalement s'y incorporer. Cependant, ils n'éliminent pas totalement l'hypothèse inverse (ii), qui est la seule en effet à produire la mise en paquets des marches.

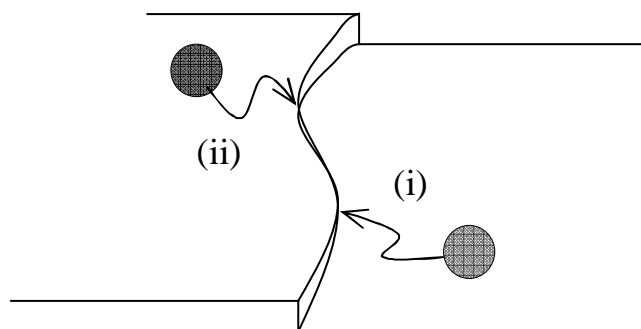


Fig.I-12-a- Incorporation des adatoms à un bord de marche : les adatoms arrivant de la terrasse de dessus (i) trouvent d'abord les bosses de la marche, ceux arrivant de celle de dessous (ii) trouvent d'abord les creux.

Par la suite, et comme c'est généralement fait dans la littérature, nous appellerons la barrière additionnelle par rapport à la diffusion sur les terrasses pour l'incorporation à un bord de marche à partir de la terrasse supérieur, barrière ES directe. Pour qualifier des barrières qui affecteraient l'incorporation à partir de la terrasse d'en face (inférieure), nous parlerons de barrière ES inverse (ESi). Malgré leur mauvaise justification physique (qui vont à l'encontre

des observations expérimentales sur le tungsten), les barrières ES inverses sont souvent évoquées par les expérimentateurs pour justifier l'instabilité de mise en paquets, comme le cas de GaAs [Kizuki 98, Tejedor 98-99] ou de GaN [Ramana 00]. Par exemple Duport et al. [Duport 95] ont trouvé que, dans certains cas, du fait de la contrainte, les adatoms pouvaient être attirés vers les marches de dessous, ce qui est l'équivalent d'une barrière ES inverse et provoquent donc l'instabilité de mise en paquets ; c'est peut être, en hétéroépitaxie, une justification de la présence de barrière ES inverse [Vladimirova 01, Videcoq 01, modèle à deux particules]. En effet, à l'aide des simulations Monte Carlo, Vladimirova et al. ont proposé un mécanisme qui permet d'expliquer l'apparition de l'instabilité de mise en paquets des marches sur des surfaces vicinales. Ils ont prouvé qu'une différence entre les probabilités d'incorporation à la marche des adatoms et des ad-dimères, qui existent dans les systèmes composés d'une seule espèce (tels que Cu sur Cu, ou Si sur Si), peut conduire à l'apparition de la mise en paquets de marches. Le rôle principal est joué par les dimères qui sont supposés ressentir une petite barrière ES lors de la diffusion à travers les bords de marches, tandis que les adatoms sont supposés ressentir une barrière ES plus forte. Cette hypothèse est justifiée, par exemple, pour la surface Si(001) où l'absence de la barrière ES pour les dimères est prédite [Kim 97].

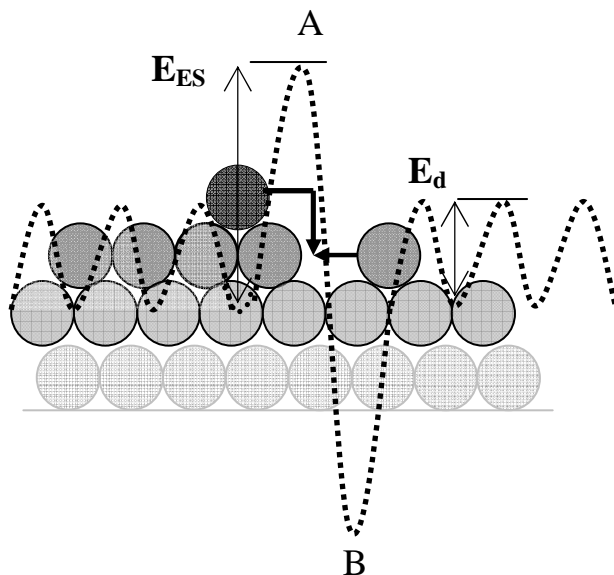


Fig.I-12-b- Section transverse d'une marche monoatomique sur une surface et potentiel hypothétique associé à la diffusion d'un adatome sur une telle surface. Schwoebel et Shipsey s'attendent à voir deux modifications majeures du potentiel, en A et B, respectivement dues à la diminution et à l'augmentation de la coordinence entre un adatome en train de diffuser et le substrat. En fonction de ce potentiel, chaque marche devrait donc avancer davantage par l'incorporation d'adatoms diffusants à sa droite [Schwoebel 69]. En trait pointillé : Potentiel vu par les adatoms sur la surface, barrière de diffusion (E_d) et au voisinage d'un bord de marche, barrière d'Ehrlich-Schwobel (E_{ES})

Quant à l'instabilité de méandrage, Bales et Zangwill ont montré en 1990 qu'elle pouvait être engendré par des barrières ES "normales" [B-Z 90]. En effet, les adatoms s'incorporent aux

marches, aux endroits les plus proches d'eux, c'est-à-dire les creux pour les adatoms arrivant de dessus et les bosses ou proéminences pour ceux arrivant d'en face. Or, en présence de barrière ES 'normale', les adatoms s'incorporent davantage aux bords de marches à partir d'en face, donc les bosses de la marche reçoivent plus d'atomes que les creux. L'ondulation du bord de marche est donc accentuée, c'est l'instabilité de méandrage. Cette explication de l'instabilité de méandrage est souvent adoptée par les expérimentateurs : Tejedor et al. pour le méandrage sur GaAs [Tejedor 98-99] et Maroutian et al. pour le Cu [Maroutian 01].

En conclusion, l'apparition de collines sur les surfaces de haute symétrie et le méandrage des marches sur les surfaces vicinales peuvent être attribués à la présence de barrière ES 'normale'. La mise en paquets des marches, peut être due à des barrières ES 'inverses'. L'asymétrie de l'incorporation aux bords de marches paraît donc très fructueuse pour expliquer les instabilités morphologiques observées ; cependant, les justifications physiques de ces barrières sont rares et parfois non convaincantes. Par exemple, comme ces deux effets sont antagonistes, il n'est pas possible de justifier la coexistence des deux instabilités (méandrage et mise en paquets des marches) dans le même système comme l'ont pourtant observé expérimentalement Tejedor et al. [Tejedor 98-99] sur GaAs et Néel et al. sur le Cu [Néel 03].

- Diffusion le long des marches et asymétrie de l'incorporation aux kinks (effet KESE)

Nous avons vu que la croissance se fait par incorporation d'atomes aux marches. Mais une fois lié à une marche, un adatome peut diffuser le long de la marche, jusqu'à ce qu'il trouve un cran (kink), pour se lier encore davantage au cristal. Dans le but de comprendre les mécanismes à l'origine de certaines morphologies des surfaces instables, Pierre-Louis et al. [Pierre-Louis 99], Ramana Murty et al. [Ramana 99], Politi et Krug [Politi 00b], ont supposé que, de la même manière que l'effet ES à deux dimensions, lors de la diffusion le long de la marche, l'adatome peut s'attacher à un cran soit de face, soit par derrière. Autrement dit, on peut là aussi, imaginer que ces deux processus ne sont pas équivalents et que l'incorporation aux kinks par derrière est affectée de barrière additionnelle de type ES. L'importance de la diffusion le long des marches dépend du matériau considéré ; elle est notamment connue pour être grande dans le cas des métaux. Ce mécanisme cinétique fait actuellement l'objet d'études et ses conséquences sur les morphologies ne sont pas toutes comprises. Cependant, il est à noter que les auteurs précédents ont montré, à travers à la fois des calculs analytiques et des simulations numériques, que l'effet KESE (Kink ES Effect)

engendre l'instabilité de collines sur une surface de haute symétrie et éventuellement l'instabilité de méandrage sur une surface vicinale, pour certaines orientations de marches, notamment des marches (lisses) d'orientation [100]. Ce nouveau mécanisme semble être très intéressant, concernant la croissance des surfaces métalliques surtout.

- Diffusion contrainte : les impuretés

Les instabilités de méandrage et surtout de mise en paquet des marches, sont parfois attribuées à la présence d'impuretés [Van der Erden 86, Kandel 94-95, Kotrla 01, Krug 02, Nikunen 02]. Les impuretés sont supposées gêner l'écoulement des marches. En effet Krug, fait l'hypothèse que les impuretés diminuent la vitesse d'une marche proportionnellement à la largeur de la terrasse qui se trouve face à la marche. Ainsi une marche qui a, face à elle, une terrasse plus large que les autres va avoir une vitesse plus faible, ce qui va accroître encore la largeur de la terrasse d'en face et diminuer celle de la terrasse de derrière, d'où la mise en paquets des marches [Villain 95]. De même, Kotrla [Kotrla 01], suppose que les impuretés immobiles, à cause de leurs faibles mobilités, agissent comme des centres de nucléation d'îlots, de telle manière qu'une augmentation de la concentration d'impuretés mobiles ou immobiles pré-déposées fait croître la densité des germes qui serviront à la croissance de la densité d'îlots sur la surface. L'effet des impuretés sur la morphologie de surface constitue une partie importante dans ce travail qui sera étudié de plus près dans le chapitre suivant.

Comme nous venons de voir, les effets physiques pouvant être à l'origine des instabilités sont assez nombreux. Certains sont relativement bien compris, d'autres sont plus difficiles à justifier. En général, il est toujours possible d'expliquer et de comprendre qualitativement l'apparition d'une instabilité sous un mécanisme pas très compliqué. Cependant, si nous voulons faire une étude systématique, y compris la compréhension des mécanismes au niveau atomistique, il est nécessaire de trouver les formalismes théoriques adéquats permettant de les décrire. Notre démarche théorique, présentée dans la partie suivante, n'est pas essentiellement analytique, mais surtout numérique.

5. Les moyens utilisés pour étudier la croissance

Outre les moyens expérimentaux de croissance, que nous allons présenter très brièvement, ce sont plutôt les outils numériques qui nous intéressent avec notamment les simulations Monte Carlo (MC) et les moyens analytiques avec l'analyse de stabilité linéaire qui seront présentés avec beaucoup d'attention.

5.1. Les moyens expérimentaux

Plusieurs techniques d'épitaxie ont été développées ces dernières années qui se distinguent par leur mode d'opération et notamment par la nature et l'état du milieu en contact avec le substrat utilisé. En effet, la plupart des techniques de croissance met en jeu la présence simultanée de plusieurs espèces chimiques sur la surface du substrat, et c'est particulièrement évident dans le cas des techniques en phase vapeur qui utilisent des précurseurs⁴ pour l'acheminement, sur la surface, des "unités de croissance", c'est-à-dire les espèces qui sont réellement incorporées dans le cristal. Ces méthodes peuvent être classées en trois catégories et dont le choix de l'une ou de l'autre dépend du but de l'étude qu'on veut faire et/ou du résultat qu'on veut obtenir, ce sont :

- l'épitaxie en phase solide ;
- l'épitaxie en phase liquide ;
- l'épitaxie en phase vapeur, dont on peut distinguer :
 - l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE en anglais) ;
 - l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (OMVPE), ou aux hydrures (HVPE).

Étymologiquement, « épi » signifie « sur » et « taxis » signifie «arrangement», c'est donc le "dépôt ordonné".

L'épitaxie est une technique de croissance orientée, l'un par rapport à l'autre, de deux cristaux possédant un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins. On distingue *l'homo-épitaxie*, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de nature chimique identique, et *l'hétéro-épitaxie*, dans laquelle les deux cristaux sont de natures chimiques différentes.

L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces (quelques micromètres d'épaisseur). On utilise pour cela une surface parfaitement polie d'un monocristal, le substrat, sur lequel seront déposés d'autres atomes. Le substrat est choisi de façon à avoir des

⁴ Molécules qui servent à l'acheminement des unités de croissance jusqu'à la surface du substrat.

paramètres de maille proches de ceux du cristal que l'on veut obtenir. *L'épitaxie en phase liquide*⁵ est une technique utilisée pour la fabrication de volumes importants de matériau pour en faire par exemple des substrats de qualité cristalline. Il ne sera pas question de ce type d'épitaxie dans ce travail, mais nous nous intéresserons à un autre but qui consiste en la réalisation de structures fines, par exemple pour l'optoélectronique, comme l'empilement sur un substrat de fines couches de matériaux différents ou un alliage de matériaux dans des proportions variables. C'est donc *l'épitaxie en phase vapeur*⁶, ou *l'épitaxie par jet moléculaires* (EJM), qui sont les mieux connues et surtout, pour nous, l'EJM qui est la plus commodément adaptée à la simulation numérique et la plus explorée aussi bien par les expérimentateurs que par les théoriciens. Elle sera l'objet de la modélisation numérique dans ce travail.

5.2. Les moyens théoriques

Deux types de modèles microscopiques utilisés pour décrire la croissance seront présentés. L'un prend en compte le caractère discontinu d'une surface vicinale : le modèle de Burton, Cabrera et Frank (BCF). L'autre est un modèle continu, plus général.

5.2.a. Le modèle BCF

La première description microscopique des mécanismes physiques qui ont lieu pendant la croissance des surfaces vicinales, fut proposé pour la première fois en 1951 par trois auteurs, Burton, Cabrera et Frank [Burton 51]. Le but était de déterminer le taux de croissance d'un cristal dans la direction orthogonale au plan de sa surface. Pour cela, leur modèle (BCF) est basé sur une description par couche de la surface, prenant en compte l'existence de défauts géométriques localisés que sont les marches cristallines et les îlots bidimensionnels.

Le modèle BCF utilise une description atomistique semi-continue : étant donnée une surface vicinale constituée de terrasses régulièrement espacées, et soumise à un flux d'atomes, F , ces derniers s'y adsorbent puis diffusent (avec une constante de diffusion D) avant d'aller s'incorporer aux crans des marches où ils auront le plus de liaisons en commun. Si les adatoms ne trouvent pas de site d'incorporation favorable aux bords de marches, ils se

⁵ Le substrat est mis en contact avec une phase liquide sursaturée en l'élément voulu, qui se précipite et cristallise sur le substrat. Cette technique a l'avantage d'être rapide, mais elle est moins précise que les épitaxies en phase vapeur.

⁶ La croissance s'effectue sous vide. Les éléments à déposer, contenus dans des creusets à haute température, sont évaporés et vont se déposer par transport thermique sur la surface du substrat, plus froide mais de température quand même assez élevée pour permettre le déplacement et le réarrangement des atomes.

désorbent (avec une probabilité $1/\tau$ par unité de temps) après avoir parcouru une longueur de diffusion caractéristique. De cette description, ce modèle déduit la vitesse v d'une marche sur la surface, qui est fonction des courants d'adatoms qui y arrivent de part et d'autre. Cette quantité est cruciale, car elle permet de prédire la forme d'instabilité qui aura plus de chance de se développer. En effet :

- si toutes les terrasses avancent avec la même vitesse, v , elles garderont la même largeur ℓ , et en principe aucune forme d'instabilité n'a une chance d'apparaître.
- si certaines marches avancent plus vite que d'autres, on aura des terrasses qui vont s'élargir alors que d'autres vont se raccourcir d'où un mécanisme d'accumulation des marches (ou « step-bunching ») pouvant avoir lieu.
- si les marches n'avancent pas à la même vitesse en chacun de leurs points, des ondulations du bord des marches se produisent, qui en s'amplifiant, forment des méandres.

Pour voir plus en détail ce qui se passe réellement, une description analytique du problème est nécessaire. Considérons pour cela un train de marches rectilignes et parallèles, descendant vers la droite (axe des x). A l'instant t , il y a une densité d'adatoms déposés $c(x,t)$ sur la marche de largeur ℓ (Fig.I-13). L'équation d'évolution de cette concentration sur la terrasse s'écrit :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\tau} c(x,t) + F. \quad (\text{I-17})$$

Le premier terme du second membre de l'équation (I-17) décrit la variation de la concentration d'adatoms due à la diffusion sur les terrasses, le second prend en compte la désorption (ou l'évaporation avec une probabilité égale à $1/\tau$) et le dernier terme correspond au dépôt d'adatoms (ou flux incident F).

L'émission et l'adsorption (attachement/détachement) des adatoms par une marche étant suffisamment rapide, près d'une marche, la densité d'adatoms peut être considérée proche de sa valeur d'équilibre c_{eq} , de sorte que les conditions aux limites s'écrivent :

$$c(x,t)_{marches} = c_{eq} \quad (\text{I-18})$$

Si on prend l'origine de l'axe des x au milieu d'une terrasse de largeur ℓ , l'équation (I-18) devient :

$$c(x,t)_{\pm \ell/2} = c_{eq} \quad (\text{I-19})$$

où c_{eq} est la valeur qu'aurait la densité d'adatoms, si le cristal était à l'équilibre avec sa vapeur. Dans la pratique, les marches ne peuvent s'équilibrer que dans les conditions de faible désorption. Dans ce cas, en se détachant des marches, les adatoms forment un « gaz bidimensionnel » sur les terrasses, dont le potentiel chimique est égal à celui du cristal à l'équilibre. Par ailleurs, cet équilibre veut que le taux de détachement des atomes des crans ($1/\tau_{cr}$) soit égal au taux d'attachement (avec une probabilité p), $p.c_{eq}$, de sorte que $c_{eq} = 1/p.\tau_{cr}$.

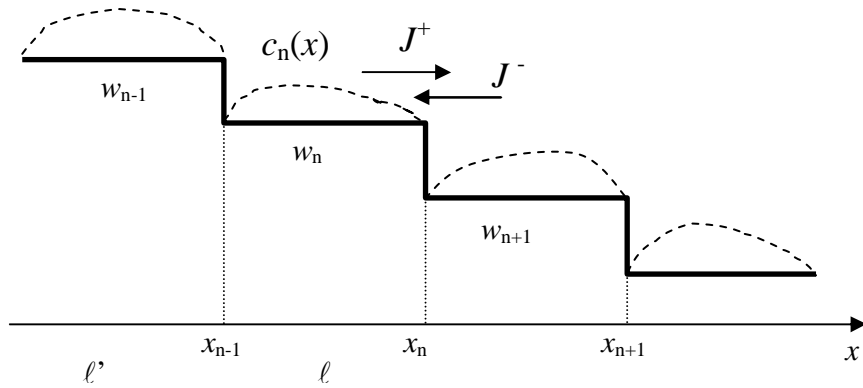


Fig.I-13- Schéma d'un train de marches rectilignes et parallèles, descendant vers la droite : \vec{J}^+ et \vec{J}^- désignent les courants d'adatoms arrivant à une marche respectivement de la gauche et de la droite, \vec{n} est la normale à cette marche. Les positions x_n des marches ainsi que les largeurs w_n des terrasses sont indicées dans le sens des x croissants, comme indiqué.

Comme l'incorporation des adatoms aux marches est bien plus rapide que la vitesse d'avance de celles-ci (qui à la limite peut être considéré comme négligeable) on peut se placer dans le cadre de l'approximation quasi-statique : $\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} \equiv 0$. Dans ces conditions, la solution stationnaire de l'équation (I-17), s'écrit :

$$c(x) = A + B \cosh(kx) \quad (\text{I-20})$$

C'est une solution symétrique, les constantes d'intégration sont obtenues en introduisant l'équation (I-20) dans (I-17) :

$$\begin{aligned} k^2 D \tau &= 1 \\ A &= F \tau \end{aligned} \quad (\text{I-21})$$

$1/k$ à la dimension d'une longueur, c'est la longueur de diffusion des adatoms avant leur désorption. Les conditions initiales (éq.I-19) permettent de calculer la constante

d'intégration : $B = -\frac{F\tau - c_{eq}}{\cosh(k\ell/2)}$, et d'en déduire la densité :

$$c(x) = F\tau - \frac{\cosh(kx)}{\cosh(k\ell/2)}(F\tau - c_{eq}) \quad (\text{I-22})$$

La variation de la densité d'adatoms sur une terrasse (entre deux marches) est une solution symétrique (fig.I-14).

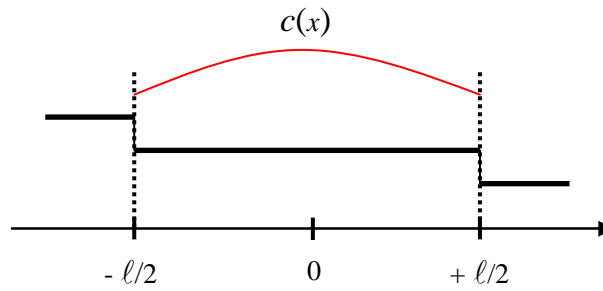


Fig.I-14- Représentation de la variation de la densité d'adatoms entre deux marches, sur une terrasse de largeur ℓ .

La densité d'adatoms est une quantité non observable, mais une fois déterminée analytiquement, grâce au modèle BCF, on pourra calculer le courant d'adatoms correspondant, qui est proportionnel à son gradient, défini par :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}c = -D\frac{\partial c}{\partial \vec{x}} \quad (\text{I-23})$$

Soit ici,

$$J(x) = Dk(F\tau - c_{eq})\frac{\sinh(kx)}{\sinh(k\ell/2)} \quad (\text{I-24})$$

Nous remarquons que ce courant d'adatoms sur la surface dépend de l'abscisse x , mais aussi de la largeur ℓ de la terrasse considérée dans le train de marches. Nous pouvons donc l'écrire en fonction de ces deux variables : $J(x, \ell)$.

La vitesse d'une marche est proportionnelle au flux d'atomes arrivant à cette marche, de la gauche (courant \vec{J}^+) et de la droite (courant \vec{J}^-), elle s'écrit donc :

$$v = \vec{J}^+ \cdot \vec{n} + \vec{J}^- \cdot \vec{n} \quad (\text{I-25})$$

où \vec{n} est la normale à la marche considérée. Les courants \vec{J}^{\pm} sont évalués à des positions en x bien particulières : ils ne sont donc fonction que de la largeur de la terrasse considérée. Si on s'intéresse à la vitesse de la marche située en $x = -\ell/2$, par exemple, elle est comprise entre une terrasse de largeur ℓ' de son coté gauche et une terrasse de largeur ℓ de son coté droit, d'où l'expression de sa vitesse :

$$\vec{J}^+(\ell') \cdot \vec{n} + \vec{J}^-(\ell) \cdot \vec{n} = J^+(\ell') - J^-(\ell). \quad (\text{I-26})$$

La vitesse d'une marche séparant deux terrasses de largeur ℓ' et ℓ est alors :

$$v = J(\ell', x = +\frac{\ell'}{2}) - J(\ell, x = -\frac{\ell}{2}) \quad (\text{I-27})$$

en utilisant l'équation (I-24), nous trouvons :

$$v = Dk(F\tau - c_{eq}) \left[\tanh\left(\frac{k\ell'}{2}\right) + \tanh\left(\frac{k\ell}{2}\right) \right] \quad (\text{I-28})$$

En général, $k\ell \ll 1$ et (I-28) s'écrit :

$$v = \frac{1}{2} \left(F - \frac{c_{eq}}{\tau} \right) (\ell' + \ell) \quad (\text{I-29})$$

De cette manière le modèle BCF décrit la croissance cristalline sur les surfaces vicinales et permet donc de calculer la vitesse d'écoulement des marches qui depuis, à été observée expérimentalement par des techniques de microscopie à champ proche. Cependant, ces expériences révèlent souvent dans des cristaux réels l'apparition d'instabilités morphologiques (mise en paquet des marches et méandrage). En dépit de sa simplicité, le modèle BCF peut servir de base à l'analyse de la stabilité linéaire. Il permet en particulier de déterminer les conditions nécessaires, mais non suffisantes, pour l'apparition de l'instabilité de la mise en paquets et de méandrage des marches. A titre d'exemple, en se basant sur le modèle BCF, Videcoq et al. [Videcoq 01] ont développé un modèle théorique à deux particules qui leur a permis de proposer une interprétation microscopique de l'apparition de ces deux dernières instabilités en même temps.

Nous reviendrons sur ces détails plus tard, notamment dans les deux derniers chapitres, où le modèle BCF nous servira comme point de départ de notre développement théorique.

5.2.b. Le modèle continu

La surface bi-dimensionnelle du cristal en croissance est, dans ce cas, décrite par une fonction continue des variables d'espace x et y et du temps t : $h(x,y,t)$, hauteur de la surface au point de coordonnées (x,y) , à l'instant t . La description continue de la croissance est basée sur une description intuitive des mécanismes microscopiques qui peuvent avoir lieu sur la surface (même en l'absence de croissance, à température suffisamment élevée) tels que : la diffusion, l'évaporation, la nucléation, etc. La description de ces phénomènes utilise la définition du potentiel chimique, μ , qui est relié à la courbure de la surface à travers une équation du type [Pimpinelli 98] :

$$\mu = \mu_0 + \bar{\sigma} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right), \quad (\text{I-30})$$

où $\bar{\sigma}$ représente la tension superficielle. L'évolution de la surface lors du processus dynamique d'évaporation peut être décrite par l'équation continue suivante [Villain 91, Pimpinelli 98] :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = cste(\mu - \mu_0) = v \nabla^2 h \quad (\text{I-31})$$

Au potentiel chimique μ correspond un courant de particules $\vec{J} = -A \vec{\nabla} \mu$, ainsi l'équation d'évolution de la surface à travers ce courant s'écrit :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\text{div} \vec{J} = -K \nabla^2 (\nabla^2 h) \quad (K = A \bar{\sigma}) \quad (\text{I-32})$$

Ainsi, pour une surface en croissance avec un flux F , l'évolution de la surface peut être décrite par l'équation :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F + v \nabla^2 h - K \nabla^2 (\nabla^2 h). \quad (\text{I-33})$$

C'est l'équation dite de Edwards Wilkinson [EW 88].

Pour la croissance en l'absence d'évaporation, nous avons une équation d'évolution de la surface générale suivante [Villain 91, Pimpinelli 98]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F - \nabla \vec{J}, \quad (\text{I-34})$$

où \vec{J} est un courant parallèle à la direction initiale de la surface. Il peut être décomposé en deux composantes : un courant d'équilibre \vec{J}_{eq} et un *courant de non-équilibre*, \vec{J}_{neq} [Krug 93] :

$$\vec{J} = \vec{J}_{eq} + \vec{J}_{neq}, \quad (\text{I-35})$$

En effet, Villain et Das Sarma [Villain 91, Das Sarma 91] ont suggéré que les conditions de croissance font déstabiliser la surface à travers un courant dans le potentiel chimique ; ce courant contribue donc au courant total à la surface. Le courant d'équilibre peut être, par exemple, un terme stabilisant dû au lissage par la diffusion de surface du type : $-K\nabla^2(\nabla^2 h)$. L'équation (I-34), qui a été établie pour traduire la conservation de la masse dans le volume du cristal, peut être vue aussi comme étant une forme décrivant la conservation de la hauteur h . A travers cette équation, on voit que l'étude de la surface se ramène à l'étude du courant de diffusion de surface \vec{J} , et notamment à l'étude du courant de non équilibre \vec{J}_{neq} , qui reflète les processus de diffusion imposés par le flux de dépôt externe F . C'est dans ce courant de non-équilibre que sont contenus les ingrédients de la dynamique de croissance, à l'origine de la déstabilisation de la surface en croissance.

Le modèle continu est utilisé dans le troisième chapitre (§.2.2), lorsque nous ferons une étude de rugosité, où nous allons voir quelques modèles de croissance proposés dans la littérature, notamment ceux qui sont adaptés à la description de la MBE. Ces modèles sont décrits par des équations différentielles continues, déduites à partir des considérations phénoménologiques et des règles de symétrie imposées au courant de non équilibre. Selon la forme de ce courant déstabilisant, cette étude permet, en principe, de distinguer différentes classes d'universalités.

5.3. Les méthodes numériques

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'épitaxie en phase vapeur est mieux décrite par les simulations Monte Carlo. Cependant, même si les principes physiques à la base des procédés de croissance par OMVPE et par MBE sont connus, les détails du développement morphologique de la surface durant la croissance varient significativement d'un système de matériaux à un autre. Plusieurs mécanismes de croissance doivent être distingués et il n'est actuellement pas possible de décrire tous les processus par une théorie unifiée. La simulation numérique s'avère donc un outil de choix, car elle permet d'étudier l'effet de certains mécanismes spécifiques et d'explorer des conditions expérimentales particulièrement sévères.

La modélisation de la croissance épitaxiale est grandement facilitée par l'utilisation de l'ordinateur et il est nécessaire de distinguer deux approches pour la modélisation des

processus de croissance. Dans la première approche, la morphologie de la surface est modélisée discrètement. D'une part, les simulations par dynamique moléculaire (basées sur un calcul de minimisation d'énergie) permettent de suivre exactement la position de chaque atome. À l'autre extrême, les modèles de continuum considèrent la hauteur des grains d'une surface divisée grossièrement. Entre ces deux situations, les approches Monte-Carlo dont il sera question dans ce travail, considèrent la surface comme une matrice de sites atomiques et l'évolution temporelle est déterminée par la probabilité pour un atome donné de sauter par-dessus des barrières d'énergie (processus activés). Dans la seconde approche, la morphologie de la surface est décomposée en une série de défauts de diverses natures : marches, îlots, lacunes de surfaces, atomes adsorbés. L'évolution temporelle est déterminée par le déplacement et l'interaction de ces défauts. Malgré le fait que cette approche requiert une connaissance détaillée de la nature des défauts présents à la surface, elle présente l'avantage de fournir une bonne compréhension des processus physiques en présence.

5.3.a. Intégration numérique des équations du mouvement

Le système d'équations différentielles couplées décrivant l'évolution d'un train de marches (eq.I-17), peut être intégré numériquement à l'aide par exemple des méthodes de différences finies qui sont appropriées pour ce type de problème. L'avantage de cette approche, est la possibilité d'introduire des interactions élastiques entre les marches [Stoyanov 98, Pimpinelli 05]. Aussi le modèle BCF peut être adapté à différents mécanismes, c'est ce qu'ont fait par exemple Pimpinelli et Videcoq qui ont introduit l'asymétrie d'incorporation aux marches à leur modèle à deux particules [Pimpinelli 00, Pimpinelli 02]. S. Stoyanov et ces collaborateurs l'ont aussi adapté à l'étude de l'électromigration [Stoyanov 91, Stoyanov 98, Sato 99]. En plus de cette flexibilité d'introduire différents mécanismes cinétiques, ces calculs permettent aussi de trouver des exposants critiques concernant des paramètres qui suivent des lois d'échelle.

Notons enfin, que l'intégration numérique des équations du mouvement reste une méthode puissante et relativement facile à appliquer à une dimension. Cependant, pour une étude plus réaliste, à deux dimensions, l'intégration numérique devient très compliquée. Dans ce cas, les simulations Monte Carlo deviennent l'alternative la plus adéquate.

5.3.b. Simulations Monte Carlo

- Choix de la méthode

Les simulations Monte Carlo sont largement utilisées aujourd'hui en modélisation de la croissance cristalline. Même si certains détails ne sont pas pris en compte dans ces simulations, elles permettent une grande flexibilité par rapport aux informations détaillées fournies par des calculs de dynamique moléculaire qui permet de rendre compte des relaxations atomiques et des propriétés dynamiques. Cette dernière permet également des comparaisons détaillées avec les mesures expérimentales de diffraction d'électrons et de microscopie tunnel [Vvedensky 96]. Cependant elle ne permet de simuler que des temps très courts, de l'ordre de la nanoseconde. Elle est par conséquent inadaptée à l'étude de la croissance cristalline. Nous avons donc porté notre intérêt sur la méthode de Monte-Carlo cinétique pour pouvoir traiter des durées macroscopiques ainsi que des systèmes à grand nombre de particules, de l'ordre de 5×10^5 .

- Description du modèle

D'une manière très générale, les simulations Monte Carlo que nous avons menées peuvent être décrites ainsi : La surface du cristal est décrite par une matrice à deux dimensions dont les éléments représentent la hauteur de la surface en un point (ou site) considéré. Des conditions de périodicité aux contours de la surface sont imposées, de sorte que si une particule sort d'un côté lors d'un événement de diffusion, elle rentre par le bord opposé. Puis le choix entre les événements microscopiques possibles (dépôt, diffusion d'un atome,...) se fait aléatoirement, proportionnellement aux probabilités d'apparition de l'événement. Par exemple, si seuls le dépôt et la diffusion sont considérés, le choix entre l'un ou l'autre se fait proportionnellement au taux total pour l'obtention d'un événement de dépôt donné par (si le dépôt est uniforme, ce qui est généralement le cas ici) : $F \times N$ (où F est le flux de dépôt et N , le nombre de sites de la surface), et au taux total pour l'obtention d'un événement de diffusion donné par la somme des taux de diffusion des atomes sur chaque site de la surface. Le taux de diffusion d'un atome sur un site donné est la somme des fréquences de diffusion dans chaque direction, qui sont donnée individuellement par une loi d'Arrhénius :

$$D = \nu_0 \exp(-E_d / k_B T), \quad (\text{I-36})$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, et E_d la barrière énergétique que l'atome doit franchir pour diffuser dans la direction considérée. Cette barrière dépend de l'environnement local de l'atome et bien sûr de tous les ingrédients du mécanisme considéré (présence d'atomes voisins de même type ou de type différent, d'un bord de marche, ...). Si un événement de dépôt est sélectionné, le site de dépôt est ensuite choisi de nouveau aléatoirement. Si c'est un événement de diffusion qui est sélectionné, l'atome qui va diffuser est choisi aléatoirement également, en rapport avec les taux de diffusion de chaque type d'atome sur la surface, puis sa direction de diffusion est encore choisie, en fonction des fréquences de diffusion dans les quatre directions, par le tirage d'un nombre au hasard. La caractéristique de Monte Carlo cinétique veut que chaque fois qu'un événement est sélectionné, il est réalisé avec une probabilité égale à 1. Enfin, on dit qu'une monocouche atomique a été déposée quand le nombre d'atomes déposés est égal à N .

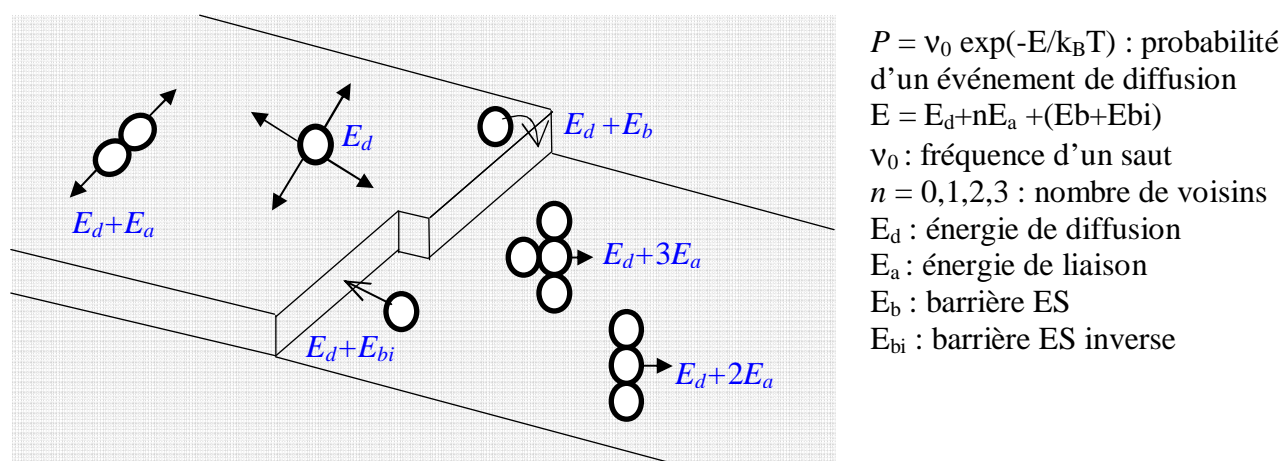


Fig.I-15- Représentation schématique très simple du modèle Monte-Carlo à deux espèces chimiques : définition des barrières énergétiques.

- But des simulations

Le but de la simulation Monte Carlo cinétique, dans l'étude des morphologies de surface, est donc de reproduire la croissance réelle avec des ingrédients bien déterminés, modifiables à souhait, et par conséquent de voir l'effet de tel ou tel mécanisme microscopique ou l'effet de la présence d'un défaut (marches, impuretés par exemples) sur la morphologie de la surface. Comme nous le verrons par la suite, les morphologies des surfaces numériques obtenues sont comparées directement aux images expérimentales. Une analyse quantitative est aussi possible qui permet là aussi d'extraire certains paramètres importants qui pourraient également être mesurés à partir d'images STM de surface réelles.

6. Modélisation numérique de la croissance

Nous présentons rapidement les différentes variétés de méthodes de simulations numériques les plus connues et nous nous intéressons, plus particulièrement, aux méthodes Monte-Carlo, aux algorithmes et modèles atomistiques utilisés, et enfin nous exposons le principe de notre modèle cinétique.

La modélisation numérique est un moyen très utile à la maîtrise de l'élaboration et la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux. Cet outil est devenu de plus en plus indispensable, notamment, pour comprendre les nano-objets. L'ambition des physiciens numériciens des matériaux, est de réaliser des modèles à partir des interactions élémentaires entre atomes. Dans le domaine de la physique de la croissance cristalline, on cherche à trouver des modèles qui reproduisent, le plus fidèlement possible, les expériences réelles pour faire progresser les connaissances sur les mécanismes de croissance des matériaux. Cette approche est d'autant plus ardue que le nombre d'atomes est grand, les processus microscopiques mise en jeux sont nombreux, complexes et non tous connus et/ou mal compris. Cependant, grâce au développement des capacités de calcul des ordinateurs, à la diversité des méthodes numériques et la possibilité de couplage entre elles (modélisation multi-échelles) d'un coté, et avec les modèles théoriques d'un autre coté, ce qui pouvait ressembler à une ambition démesurée est en faite réalisable dans le nanomonde. Cette augmentation du potentiel de calcul, l'amélioration des modèles et des codes, permet de faire progresser les connaissances sur les matériaux, leur élaboration et leur évolution. La conception industrielle des verres, des aciers ou des circuits intégrés fait parfois appel à une démarche empirique. Afin de proposer de nouveaux développements mais aussi de maîtriser les procédés d'élaboration actuels, un effort de modélisation est nécessaire. Une approche souvent pertinente consiste à décrire la matière à partir des atomes qui la composent : il s'agit d'une modélisation atomistique. Les nano-objets constitués typiquement de quelques atomes (cas des molécules) à plusieurs dizaines de milliers (cas des boîtes quantiques) sont accessibles à la modélisation atomistique. Notre laboratoire de croissance cristalline, à travers ces équipes de recherche, est principalement intéressé aux procédés d'élaboration et à l'étude de ces nano-structures.

6.1. Une panoplie d'outils de modélisations

Divers outils de modélisation offrent la possibilité d'étudier ces sujets d'intérêt et chacun d'eux possède sa spécificité et ses limites. Dans une vision simplifiée, ils peuvent

être classés en trois catégories suivant les échelles d'espace et de temps qu'ils permettent d'explorer (Fig.I-16).

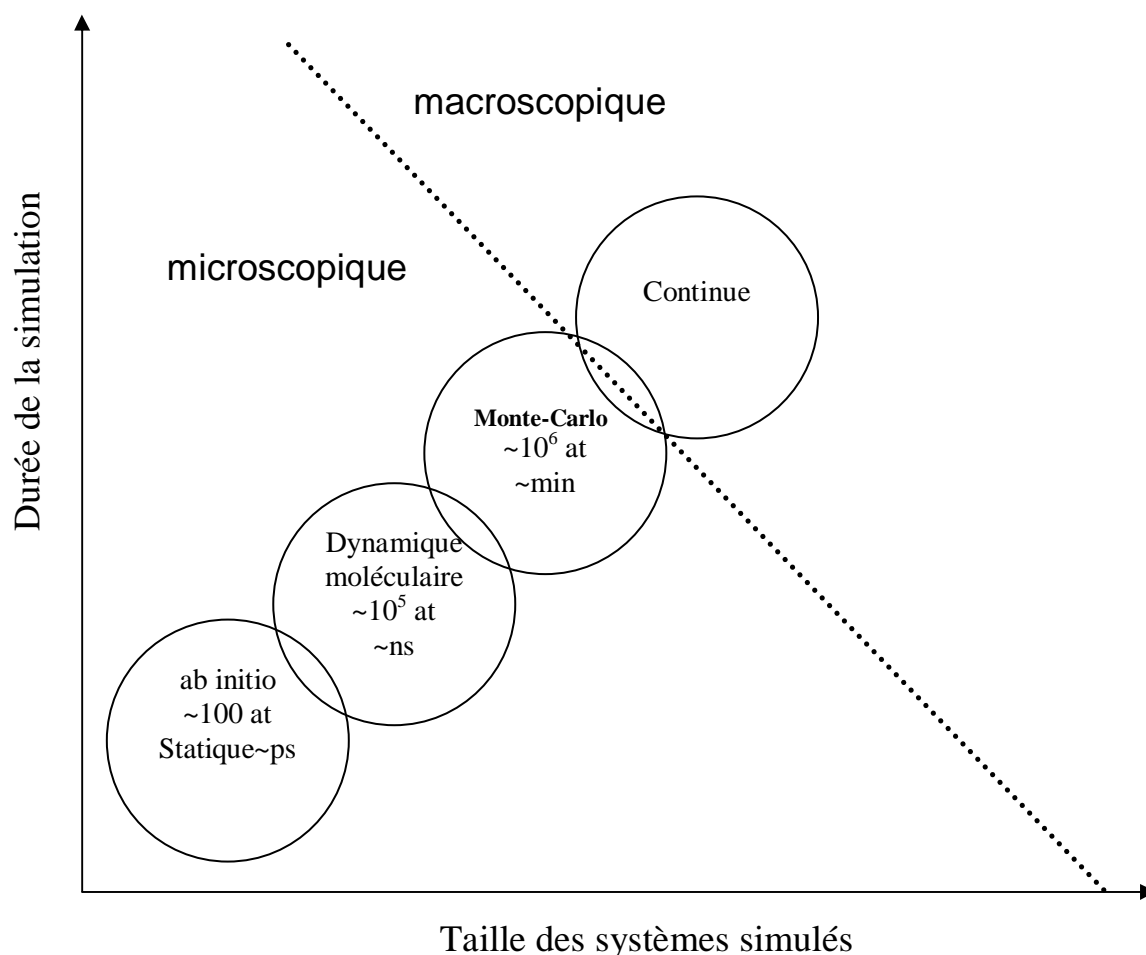


Fig.I-16- Hiérarchie des différents modèles de simulation. Les modèles sont classés suivant la taille des systèmes étudiés et leurs durées de simulation.

- Méthodes *ab initio* pour confirmer un mécanisme de croissance

Les modèles de cohésion, dits *ab initio*, consistent à déterminer les interactions entre atomes directement à partir de la structure électronique du matériau, et ce sans paramètres ajustables. La résolution de l'équation de Schrödinger permet de reproduire, et donc de prédire, la majorité des propriétés de la plupart des matériaux avec une précision variable qui peut atteindre le un millionième. La lourdeur numérique de ces calculs limite cependant leur application à des systèmes constitués au plus d'une centaine d'atomes, voir un millier dans les cas les plus simples. Des dynamiques très courtes (~10 ps) sont également envisageables par des techniques de **dynamique moléculaire** en résolvant les équations de mouvement des

atomes. Cette technique a permis, par exemple, de corroborer un mécanisme de croissance des nanotubes de carbone monoparoï proposé à partir d'observations des premiers stades de croissance en microscopie électronique à transition. Les calculs de structure électronique *ab initio* donnent également directement accès aux propriétés électroniques. Il est ainsi possible de reproduire avec succès le spectre d'absorption optique des nanotubes⁽¹⁾.

- Des modèles empiriques pour aider à comprendre un mécanisme d'oxydation

Les potentiels empiriques permettent de décrire les interactions entre atomes de manière beaucoup plus simple qu'avec les méthodes *ab initio* : les électrons ne sont pas explicitement traités, mais les liaisons chimiques sont décrites par une fonction d'énergie potentielle entre atomes. Ceci nécessite néanmoins une détermination empirique des interactions effectives entre atomes, dont la qualité conditionne la pertinence de la modélisation et dont la difficulté est accrue par le grand nombre de paramètres qui doivent être introduits. L'évolution de systèmes constitués de plusieurs dizaines de milliers d'atomes est aisément reproduite pour des durées physiques de l'ordre de la nanoseconde.

- Un calcul Monte-carlo pour élucider un mécanisme de croissance hétérogène

La méthode Monte-Carlo cinétique (KMC) permet d'aborder l'évolution de plusieurs millions d'atomes sur des durées relativement longues, de l'ordre de quelques heures. Le modèle consiste à réduire le nombre d'événements atomiques pour ne conserver que les événements estimés comme étant significatifs pour l'évolution macroscopique. Un traitement probabiliste permet d'établir une hiérarchie d'occurrence entre les événements retenus. La formation d'un ensemble de nano-objets, leurs organisations et leurs interactions peuvent être modélisées.

- Comprendre pour contrôler

La simulation à l'échelle atomique est un outil extrêmement utile comme soutien à l'expérimentation ou même comme unique recours lorsque l'expérimentation est impossible pour l'étude et le contrôle des propriétés des nano-objets. Les échelles de longueur et de temps expérimentales sont directement accessibles aux techniques de simulation. Les résultats de ces simulations permettent une étude détaillée des mécanismes élémentaires en jeu et

⁽¹⁾ Voir, par exemple, les travaux menés au Laboratoire des solides irradiés du département de recherche sur l'état condensé, les atomes et les molécules (CEA/DSM/Drecam/LSI)

d'isoler les plus significatifs. Les simulations offrent ainsi la possibilité de dégager une compréhension globale et approfondie des phénomènes.

6.2. Les modélisations numériques Monte-Carlo

6.2.a. Généralités

Les méthodes Monte-Carlo (qualifiées aussi des “jeux de hasard”) sont utilisées dans nombre de domaines (des mathématiques aux finances) pour résoudre des problèmes très variés en utilisant des tirages aléatoires. Ces techniques heuristiques, en ce sens qu'elles explorent les différents états accessibles par le système étudié, peuvent déterminer de façon stochastique ses diverses propriétés.

Souvent ces nombres aléatoires sont plus exactement pseudo aléatoires car données par une machine intrinsèquement déterministe, un ordinateur. Des tels nombres appartiennent à une série bien déterminée mais qui, si elle est correctement générée, « paraît » aléatoire. Sans entrer dans les détails, on peut évoquer l'influence que sa qualité (entre autre uniformité et taille) peut avoir sur les simulations y faisant appel. On peut voir ce « hasard artificiel » comme modèle acceptable de l'évolution chaotique d'un système complexe. Un aspect intéressant des simulations reposant sur ces suites pseudo-aléatoires est leur reproductibilité relative. En effet, sur une même machine, si après une première simulation on relance une seconde, avec les mêmes paramètres d'entrée, on trouve exactement le même résultat final. Car précisément la procédure est déterministe. On peut ainsi faire des tests en relançant une simulation et en observant les différences induites par les seuls changements des paramètres d'entrée, sans qu'elles ne soient dues à un comportement rigoureusement aléatoire. En revanche, un infime changement de conditions initiales, peut conduire à un résultat très différent, ce qui est le propre d'un comportement chaotique.

D'un point de vue algorithmique, il est important de noter que, comparativement à d'autres méthodes numériques, l'efficacité d'un calcul Monte-Carlo augmente quand la dimension du problème augmente : pour une étude à l'échelle mésoscopique, ceci donne un avantage indéniable aux techniques Monte-Carlo face aux méthodes de dynamique moléculaire.

L'avènement de l'informatique (à partir de 1975) a popularisé ces techniques, précédemment nommées « d'échantillonnage statistiques » avant que la désignation « Monte-

Carlo» ne soit imposée par les pionniers de leur implémentation informatique. En effet, la connaissance des équations régissant certains phénomènes ne permet pas nécessairement de les résoudre. Au-delà du calcul numérique que l'on utilise quand on ne connaît pas de solution analytique, il est possible de faire de la prospection par simulation numérique assistée par ordinateur.

6.2.b. La méthode Monte Carlo Metropolis

En physique, la méthode Monte-Carlo la plus connue est sans doute celle mise au point par Nicholas Metropolis et ses collaborateurs [Metropolis 53] pour étudier le modèle de spins d'Ising.

La méthode MC Metropolis est applicable pour les systèmes qui sont près de l'équilibre thermique (contrairement à la méthode Monte Carlo cinétique). Cependant la principale différence qui la distingue de la MC cinétique est que les nouvelles transitions d'états (définies aléatoirement par le générateur de nombres aléatoires) sont soit acceptés, soit rejetées. En effet, ils sont choisis par rapport aux anciens états énergétiques (généralement basés sur un principe de minimisation d'énergie), ce qui peut mener à de nombreux mouvements avant d'atteindre un état stable, et l'absence d'un temps de simulation significatif.

6.2.c. La méthode Monte Carlo cinétique

Les simulations Monte Carlo sont utilisées depuis longtemps pour étudier les propriétés d'équilibre relatives aux transformations de phases dans les alliages. Depuis quelques années, l'intérêt se porte de plus en plus vers leurs propriétés dynamiques. C'est dans ce cadre qu'ont été développées des méthodes **Monte Carlo cinétiques**, fondées sur une description à l'échelle atomique aussi réaliste que possible des phénomènes qui ont lieu sur les surfaces en croissance (des semi-conducteurs ou des alliages) tels que les mécanismes de saut des défauts ponctuels (lacune ou interstitiel), des barrières de migration et des fréquences de sauts atomiques.

Les simulations Monte Carlo cinétiques ont été initialement introduites par Bortz, Kalos et Lebowitz pour étudier le modèle de spin d'Ising [Bortz 75] ; mais leurs premières applications pour simuler des problèmes de croissance cristalline datent des années 1980 [Meakin 82, Voter 86]. Ce type de simulation permet de tester un modèle simple de croissance (avec un nombre de processus restreint) sur des surfaces de l'ordre de quelques

centaines de nanomètres carrés et pendant des temps de l'ordre d'une minute, elle donne accès à des variables locales telles que les distributions de taille et la forme des îlots, la distribution des largeurs des terrasses, etc.

- Principe de la simulation

Les simulations Monte Carlo cinétiques reposent sur la théorie des états de transition [Reif 1965]. Chaque processus est décrit par une barrière de potentiel (ou énergie d'activation). Ainsi, à la différence de simulations Monte Carlo plus classiques, telles que l'algorithme de Metropolis [Metropolis 53], ce n'est pas la différence d'énergie entre l'état d'arrivée et l'état de départ mais la barrière d'énergie (i.e. l'énergie maximale qu'il faut dépenser au cours de l'évènement) qui détermine la faisabilité du processus. Ceci permet d'évaluer des problèmes de cinétique, puisque, même un processus très favorable du point de vue énergétique pourra être impossible en raison d'une trop grande énergie d'activation.

La méthode Monte Carlo cinétique est utilisée pour étudier des systèmes physiques aussi bien en équilibre qu'en dehors de l'équilibre. Dans cette méthode on procède par échantillonnage statistique (utilisation des chaînes de Markov) des processus stochastiques. A partir d'une configuration (ou état) initiale donnée, l'évolution du système vers une nouvelle configuration se fait en suivant des lois de transitions d'états préalablement calculés à partir d'un modèle dynamique précis et à chaque pas correspond un mouvement. De plus, le temps réel est pris en compte dans ces simulations contrairement à la méthode Metropolis.

Comme nous voulons étudier des surfaces hors équilibre (évolution de la morphologie des surfaces épitaxiées), c'est donc la méthode Monte Carlo cinétique qui nous intéresse dans cette thèse.

- Traitement des différents évènements

Pour démarrer une simulation Monte Carlo, il faut tout d'abord définir une configuration initiale, qui peut être par exemple : une surface plane, une surface vicinale parfaite (marches équidistantes), ou une distribution aléatoire de marche, etc, puis choisir un évènement donné : la sélection de l'évènement se fait suivant sa probabilité d'apparition par rapport aux autres évènements. Considérons un ensemble d'évènements possibles e_i caractérisés par leurs énergies d'activations respectives : ΔE_i . Chaque évènement présente un temps d'exécution différent. Dans un schéma habituel de Monte Carlo, on choisit un

événement au hasard et on effectue un test sur l'énergie (ou la barrière d'énergie) pour savoir si on l'effectue.

- Limitations des modèles numériques

- Puisque les systèmes que l'on veut simuler sont de taille finie, le rapport de la surface sur le volume de l'échantillon est généralement important. Pour éviter ses effets de surface, les systèmes sont généralement simulés avec des conditions aux limites périodiques. Ceci signifie qu'il est nécessaire de prendre une géométrie des boîtes de simulation compatible avec les conditions aux limites périodiques. Le cas d'un réseau carré à deux dimensions dans une boîte carrée satisfait, par exemple, ces conditions.

- La croissance épitaxiale à partir de la phase vapeur est essentiellement une transition de phase dans des conditions fortement hors équilibre souvent accompagnée de réactions chimiques à la surface de l'échantillon, que nous n'allons pas tenir en compte dans ce modèle.

- L'initiation de la croissance cristalline se produit généralement sur les défauts de la surface : marches, défauts sur les terrasses, joints de grains, etc. Nous privilégions donc la décomposition de la surface en sites atomiques. Le principal inconvénient de cette approche est qu'elle nécessite une connaissance exhaustive des détails microscopiques de la surface du substrat. Cependant ces données sont maintenant de plus en plus accessibles pour la majorité des matériaux semi-conducteurs.

Malgré tous ces limitations que nous venons d'évoquer, et le fait que bien d'autres détails ne sont pas pris en compte dans la conception du modèle, ces simulations permettent une grande flexibilité par rapport aux informations détaillées fournies par d'autres méthodes de calculs numériques (de dynamique moléculaire par exemple). Elles permettent également des comparaisons détaillées avec des mesures expérimentales de diffraction d'électrons et de microscopie à effet tunnel. Comme nous le verrons plus loin, ces simulations permettent d'atteindre un but principal : reproduire les morphologies de croissance des surfaces réelles avec des ingrédients bien déterminés, modifiables à souhait, et par conséquent de voir l'effet de tel ou tel mécanisme microscopique sur la morphologie de la surface. Ce type de simulation a aussi l'avantage de pouvoir vérifier ou d'écarter certaines hypothèses théoriques.

6.3. Principes de notre modèle de simulation Monte Carlo cinétique

Le qualificatif « cinétique », signifie que cette prospection est volontairement pilotée par les aspects cinétiques, soit concrètement les barrières d'activations de mécanismes élémentaires. Cette variante de méthode Monte-Carlo nous a semblé particulièrement adaptée à l'étude de la croissance d'un matériau, système ouvert et hors équilibre.

Avant de montrer les types de résultats que nous pouvons obtenir à l'aide de la modélisation numérique (chapitre suivant), voyons comment est construit notre code de simulation, quels sont les différents paramètres contrôlables et puis les modifications apportées au programme initial pour tenir compte de certains mécanismes spécifiques intervenant dans la croissance.

Dans nos simulations, une surface est assimilée à un réseau rectangulaire de dimension ($L_x \times L_y$). Cette surface est discrétisée en petits cubes de côté a , où a est le paramètre du réseau cristallin du système considéré. Chaque cube représente un atome qui occupe un site (i,j) donné. La surface est décrite mathématiquement par une matrice des hauteurs tridimensionnelle. Ainsi, chaque point de la surface (ou site) est représenté par trois nombres entiers: un couple d'entiers (i,j) qui définissent sa position (ou ses coordonnées) sur la surface de simulation et un troisième nombre, $h(i,j)$, qui détermine sa hauteur par rapport à une surface plane (ou substrat).

Pour pouvoir diffuser sur la surface, un atome doit briser les liaisons qui l'attache à ses voisins. Le principe du bilan détaillé veut que la diffusion de tous les atomes soit permise. Cependant, la probabilité que les atomes avec 4 voisins diffusent est quasiment nulle et est souvent très faible, sinon à haute température, pour ceux qui ont 3 voisins. Dans la suite, on admettra que la diffusion des atomes à 4 voisins est négligeable, et donc seuls les atomes isolés et ceux avec 1, 2 et rarement avec 3 voisins ont une probabilité de diffusion non nulle. Cette considération, même si elle n'a pas beaucoup d'importance lorsqu'il s'agit d'une seule espèce chimique en question, permet de réduire considérablement le nombre de configuration à traiter (c'est à dire le nombre d'itérations numériques à faire), surtout lorsqu'il y a plusieurs espèces d'atomes en croissance. Par conséquent, cela permet d'optimiser le temps de calcul, qui peut devenir rapidement très long, et doit donc être pris en compte dans ce type de simulations, comme d'ailleurs, dans la plus part des cas lorsqu'il s'agit de la programmation.

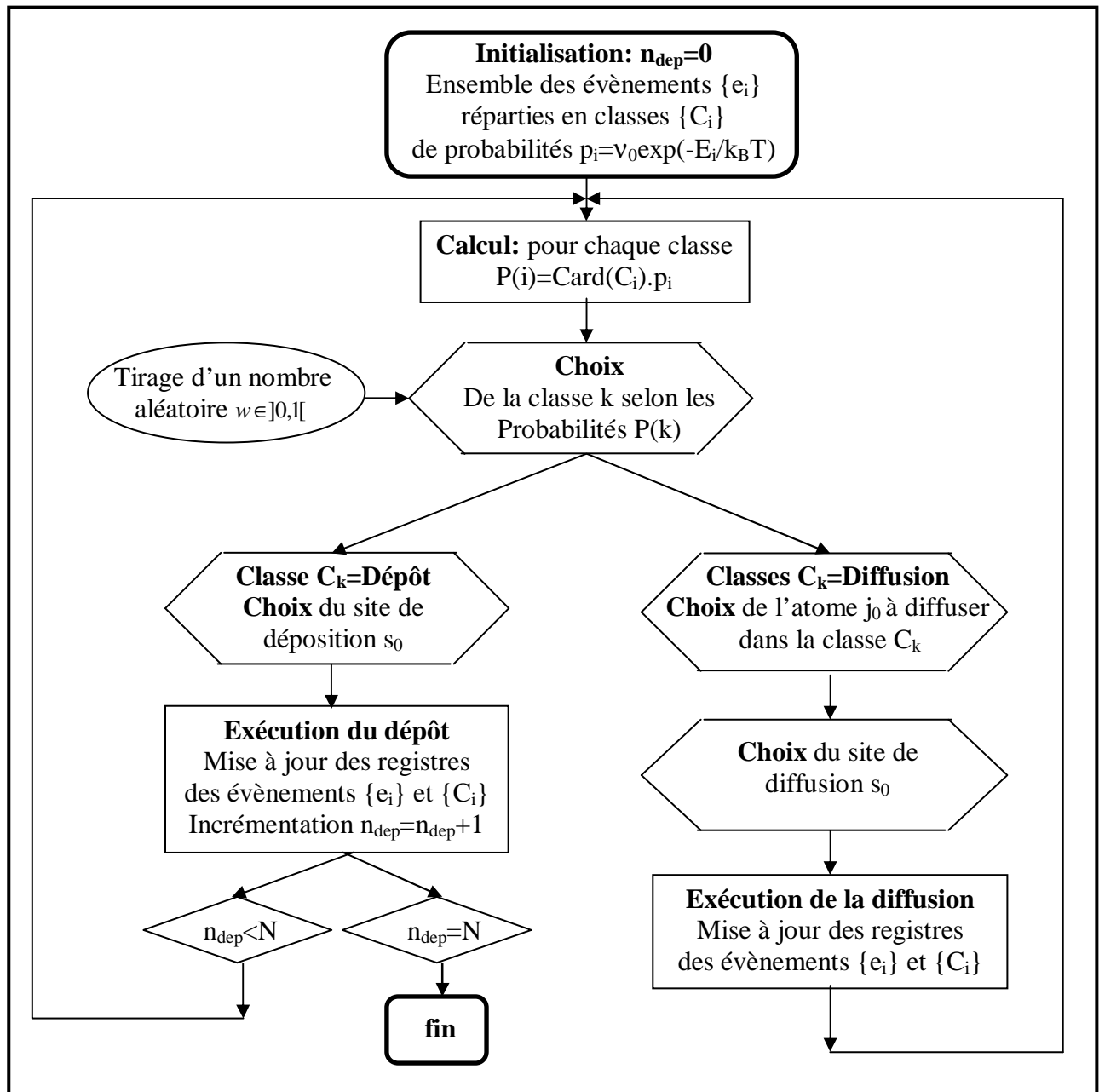


Fig.I-17- Schéma de principe de l'algorithme de simulation KMC. Les évènements de surface $\{e_i\}$ sont répertoriés en deux grandes classes : l'évènement de dépôt et l'évènement de diffusion. Dans la diffusion, on répartit les atomes de surface en sous-classes selon leur nombre d'atomes proches voisins, n .

$E_i = E_d + nE_a$: barrière total pour un adatome à n voisins
 E_d = énergie de la barrière à la diffusion
 E_a = énergie de liaison
 N = nombre total des sites
 n = nombre des premiers proches voisins
 n_{dep} = nombre d'atomes déposés

Les principaux événements à considérer dans ce type de simulation sont les suivants : un atome déposé sur la surface (avec un flux F) peut diffuser (coefficient de diffusion D), se détacher ou s'attacher à un atome (énergie de liaison E_a) ou un amas d'atomes et éventuellement s'évaporer avec une certaine fréquence $1/\tau$. Ces différents événements ont une probabilité d'apparition proportionnelle à leur probabilité de réalisation. Les différents événements de diffusion possibles sont répertoriés par type d'atomes: les atomes libres (nombre N_0 et barrière de diffusion E_d), les atomes qui ont un voisin dans le même plan (nombre N_1 et barrière de diffusion $E_d + E_a$), les atomes qui ont deux voisins dans le même plan (nombre N_2 et barrière de diffusion $E_d + 2E_a$) et les atomes qui ont trois voisins dans le même plan (nombre N_3 et barrière de diffusion $E_d + 3E_a$). Les atomes ayant 4 voisins coplanaires sont supposés fixes. Les quatre types d'atomes qui peuvent diffuser sont répertoriés dans des matrices différentes, actualisées après chaque événement (que ce soit un événement de dépôt ou de diffusion) au même titre que la matrice des hauteurs qui décrit la surface. Le nombre de voisins de chaque atome, est lui aussi actualisé après chaque événement : un atome est déplacé dans un autre ensemble si le nombre (ou le type) d'au moins un de ses voisins a changé; autrement, il reste dans le même ensemble même si sa position sur la surface a été modifiée. Des astuces de calculs sont utilisées pour ne pas répéter des opérations d'actualisation inutiles (de tous les atomes) qui sont souvent très coûteuses en terme du temps de calculs. Le choix d'un événement est fait par un tirage d'un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Selon la valeur de ce nombre aléatoire, le programme choisit entre un événement de dépôt (qui se produit avec un taux FN si N désigne le nombre total de sites de la surface), ou un événement de diffusion sur la surface qui s'effectue avec une probabilité suivant la loi d'Arrhenius : $D = D_i e^{(-E_i / k_B T)}$, où $k_B T$ est l'énergie thermique, E_i est la barrière d'énergie qu'un atome doit franchir pour diffuser sur un site voisin dans une direction donnée, D_i est un facteur pré-exponentiel, qui est fonction du nombre des premiers proches voisins de l'atome dans le même plan, n_i , et de la fréquence de saut, ν_0 , d'un atome isolé. Il lui est assigné souvent la fréquence d'un phonon : $\frac{2k_B T}{\hbar}$ où \hbar est la constante de Planck réduite. Dans le cas des semi-conducteur, cette fréquence est de l'ordre de $10^{13} s^{-1}$. La barrière énergétique E_i est une fonction de l'énergie de diffusion de l'adatom sur la surface, et de l'énergie de liaison : $E_i = (E_d + n_i E_a)$ où $n_i = 0, 1, 2, 3, 4$, est le nombre des

premiers proches voisins dans le même plan (éventuellement, on peut étendre cela aux seconds proches voisins et ainsi de suite). Ensuite, lorsqu'un événement de diffusion est sélectionné, le choix de la direction de diffusion est fait avec un poids de 1 dans les directions où l'atome va rester à la même hauteur et avec un poids plus faible de $\exp(-E_{ES}/k_B T)$, E_{ES} désigne l'énergie de la barrière Ehrlich-Schwoebel (ES), dans le cas où l'atome va changer de hauteur, en descendant ou en montant un bord de marche.

Ceci étant, d'une manière générale, les fonctionnalités principales d'un programme de simulation Monte-Carlo; néanmoins, pour étudier des cas spécifiques, d'autres processus cinétiques peuvent être inclus tels que : une diffusion forcée suivant un mécanisme atomistique particulier ou la prise en compte de plusieurs espèces chimiques en croissance (voir chapitre II), par exemple. Il faut noter que ce type de programme n'est certainement pas destiné à reproduire un système expérimental particulier, mais plutôt l'étude des phénomènes physiques fondamentaux qui sont généraux pour toute une famille de matériaux (les instabilités de croissance, en particulier) et la modélisation des mécanismes microscopiques particuliers (effet ES, effet KESE, par exemple) qui nous intéressent. Les paramètres que nous avons utilisés ont été choisis relativement proches de ceux des semi-conducteurs, mais leurs valeurs exactes n'ont pas beaucoup d'importance. En effet, ce qui est important, ce sont leurs valeurs relatives et nous allons voir que certaines morphologies observées expérimentalement sont très bien reproduites par nos simulations alors que les paramètres énergétiques que nous avons utilisés ne sont pas tout à fait égaux aux valeurs expérimentales se trouvant dans la littérature.

Les méthodes Monte-Carlo cinétiques paraissent particulièrement pertinentes pour l'étude de la croissance des matériaux. Certes, la précision est moindre si l'on compare aux méthodes quantiques (ab-initio), mais cela peut être compensé par divers moyens. On peut par exemple alterner simulations Monte-Carlo cinétiques et calculs de dynamique moléculaire : les structures schématisées provenant des simulations Monte-Carlo cinétiques sont alors affinées en réalisant par exemple une relaxation. Mais, dans ce cas, même si les durées accessibles sont plus grandes, la taille du système sera forcément limitée par le calcul de dynamique moléculaire.

Chapitre II

Morphologie des surfaces vicinales en présence des impuretés : effets sur la cinétique de diffusion en surface

1. Introduction

Dans un domaine aussi complexe que celui de la dynamique des surfaces, la connaissance des processus atomistiques agissant pendant la croissance des surfaces vicinales est nécessaire pour comprendre les mécanismes à l'origine des instabilités morphologiques qui se développent en surface sur une échelle de longueur de quelques nm. Nous avons mené des simulations MC cinétiques pour tenter de trouver quelques explications à certains comportements observés expérimentalement sur des matériaux tels que SiGe/Si, GaAs/Ga ou Cu/Cu par exemple. Notre démarche consiste à faire croître une seule espèce chimique (homoépitaxie), d'analyser les morphologies obtenues, notamment les instabilités qui affectent souvent les surfaces en croissance, puis de voir l'effet de la co-déposition d'une seconde espèce chimique (impureté) sur ces instabilités. A partir de l'étude des morphologies obtenues par ces simulations, nous essayons d'identifier les mécanismes de diffusion les plus probables et les paramètres influents sur la morphologie de ces surfaces. Nous avons constaté, en particulier, que les impuretés peuvent être utilisées, tantôt comme un moyen de 'guérison' (atténuation) de certaines instabilités cinétiques, tantôt comme un moyen d'auto-structuration de la surface.

2. Etude préliminaire

2.1. Motivation de l'étude

Les instabilités de croissance se manifestent sous plusieurs formes. Leurs origines sont en principe multiples (effet ES, impuretés, etc.) et suscitent toujours des controverses. En l'absence de réponses suffisamment convaincantes concernant l'origine exacte de ses instabilités, le rôle que peuvent jouer les impuretés pendant la croissance des surfaces vicinales et plus précisément sur la morphologie, nous a tout particulièrement intéressé. Dans la littérature, certaines instabilités morphologiques sont attribuées aux impuretés et aux défauts cristallins. Mais très peu de modèles théoriques ont été proposés pour expliquer ce qui se passe réellement à l'échelle microscopique ou comment certaines formes plus ou moins périodiques émergent sur des surfaces initialement régulières. Par ailleurs, même si l'apparition de ces structures est parfois souhaitée (utilisées comme un moyen d'auto-structuration naturelle), on cherche souvent à empêcher leur apparition ; d'où l'importance de comprendre leurs mécanismes moteurs.

2.2. Principe du modèle numérique à deux espèces chimiques

Le but de ces simulations est de comprendre la relation qui existe entre les processus de diffusion concurrents (on se limite à la surface) d'une part et les phénomènes qui agissent sur la stabilité ou l'instabilité de la surface d'autre part. Pour cela nous disposons d'un modèle à deux espèces chimiques. Le principe de ce modèle consiste à co-déposer deux types d'atomes : les atomes de la première espèce sont les unités de croissance qui sont généralement du même type que le substrat ; celles de la seconde espèce sont les impuretés ou tout simplement une seconde espèce chimique. La cinétique de croissance suit le modèle SOS (voir chapitre-I), les constantes cinétiques de brisure des liaisons et de diffusion varient en suivant la loi d'Arrhenius. Dans notre cas, les impuretés sont déposées en même temps que les unités de croissance, mais avec un flux différent ; ainsi nous pouvons contrôler leur concentration. De plus, nous avons supposé que les impuretés ont une mobilité bien plus faible que celle des unités de croissance (elles sont considérées immobiles ou peu mobiles). Pour les deux espèces chimiques en question, nous avons adopté la notation suivante : les adatoms ou unités de croissance sont indexés par s (comme substrat), les impuretés sont indexées par i. L'énergie de diffusion sera notée E_d , et l'énergie de liaison, E_a . A titre d'exemple : E_{a_si} est l'énergie de liaison entre un adatome et une impureté, etc.

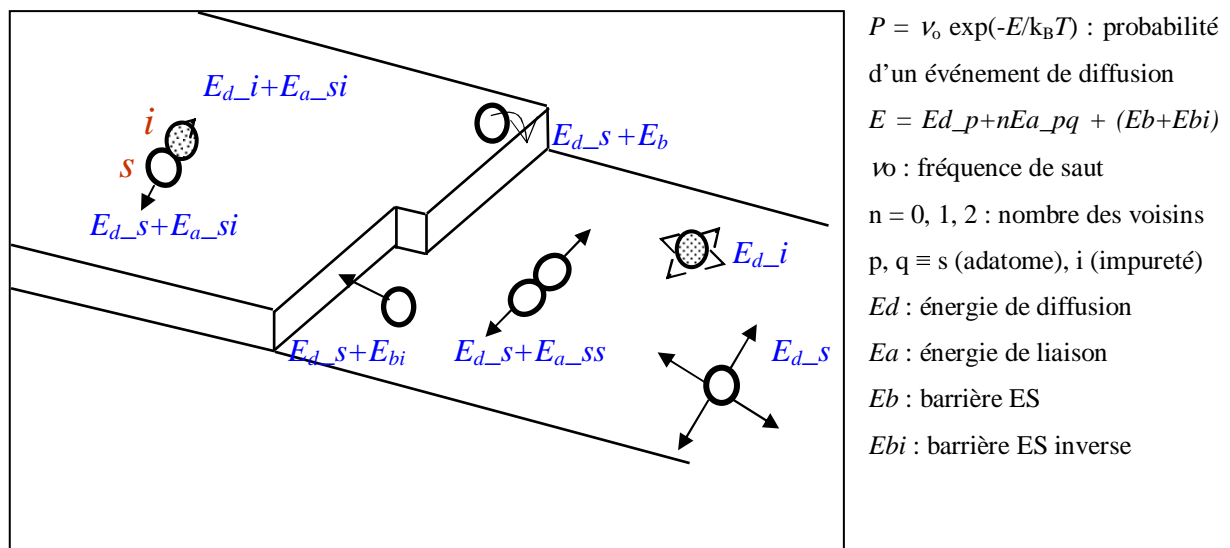


Fig.II-1- Représentation schématique du modèle à deux espèces chimiques: définition des barrières énergétiques.

2.3. Effet de la co-déposition des impuretés mobiles et immobiles sur la nucléation en régime de sub-monocouche

Notre modèle est proche de celui utilisé par Krug et collaborateurs [Kotrla 01] pour étudier l'effet des impuretés sur la nucléation d'îlots. Proche, mais pas identique. Nous allons donc au préalable examiner dans notre modèle l'effet des impuretés sur la croissance en régime de sub-monocouche, et le comparer aux résultats de Krug et al. [Kotrla 01]. Précisément, la dépendance de la densité d'îlots en fonction du flux de dépôt et de la concentration des impuretés co-déposées sera étudiée [Hamouda 07-c].

La figure (II-2) montre l'évolution de la densité d'îlots moyenne (Annexe A.1) avec le flux de dépôt F , pour différentes concentrations θ_i (ou C_i) d'impuretés co-déposées et deux barrières d'énergie de diffusion : $E_{d_i}=1.2$ eV correspondant aux impuretés mobiles, et $E_{d_i}=5$ eV pour les impuretés sensiblement immobiles. L'énergie de diffusion des adatoms, $E_{d_s}=1$ eV, l'énergie d'interaction entre adatoms, $E_{a_{ss}}=0.3$ eV, l'énergie d'interaction entre une impureté et un adatome, $E_{a_{si}}=0.4$ eV, et le recouvrement des adatoms, $\theta_s=0.1$ ML sont fixes, ainsi que la dimension de la matrice de simulation (400x400) et la température $T=500$ K. Le comportement en l'absence d'impuretés ($\theta_i=0$ ML, homoépitaxie) est aussi tracé pour comparaison. A grands flux et faible recouvrement en impuretés, la densité d'îlots tend vers celle obtenue pour une surface propre (homoépitaxie). L'ajustement des valeurs numériques de la figure (II-2), montre une dépendance en fonction du flux sous la forme :

$$N_{\text{hom}} \sim F^{\chi} \quad (\text{II-1})$$

où $\chi \approx 1/2$, en très bon accord avec l'expression analytique $\chi = i^* / (i^* + 2)$ correspondant à une dimension critique d'îlots $i^* \approx 2$ [Pimpinelli 98].

La figure (Fig.II-3) montre le comportement du rapport des densités d'îlots N_d / N_{hom} en fonction de la concentration en impuretés à flux constant, $F=0.001$ ML/s. Les valeurs numériques sont ajustées par une fonction proposée par Kotrla et al. [Kotrla 01] :

$$N_d / N_{\text{hom}} \approx [1 + \theta_i \phi]^{\chi} \quad (\text{II-2})$$

avec ϕ un paramètre qui dépend des barrières énergétiques entre les deux espèces chimiques présentes. Kotrla et al. ont montré que ce paramètre peut être exprimé en fonction de l'énergie de liaison entre adatoms et impuretés $E_{a_{si}}$, sous la forme suivante :

$$\phi = (e^{E_{a_{si}} / k_B T} - 1) \quad (\text{II-3})$$

Notre modèle numérique reproduit très bien les résultats se trouvant dans l'article de Kotrla et al., ainsi, nous trouvons les valeurs de χ suivantes : dans le cas des impuretés immobiles, $\chi \approx 0.48 \pm 0.02$ pour un recouvrement $\theta_s = 0.05$, et $\chi \approx 0.37 \pm 0.03$, indépendamment du recouvrement, dans le cas des impuretés mobiles. Les deux figures (II-2) et (II-3) montrent que les impuretés mobiles sont beaucoup moins efficaces lors du dépôt, dans la mesure où leur effet sur la densité d'îlots est plus faible que celui des défauts immobiles. Ce comportement est attribué par Krug et al. [Kotrla 01] à l'épuisement des impuretés mobiles suite à leur incorporation aux îlots existants. En effet, dans ce genre de modèle, les impuretés ne se différencient des atomes que par la valeur de leurs barrières énergétiques différentes. Autrement, elles s'incorporent au cristal comme des atomes. Ce n'est qu'en étant immobiles, et agissant ainsi comme centres de nucléations fixes, qu'elles peuvent altérer notablement la nucléation des îlots.

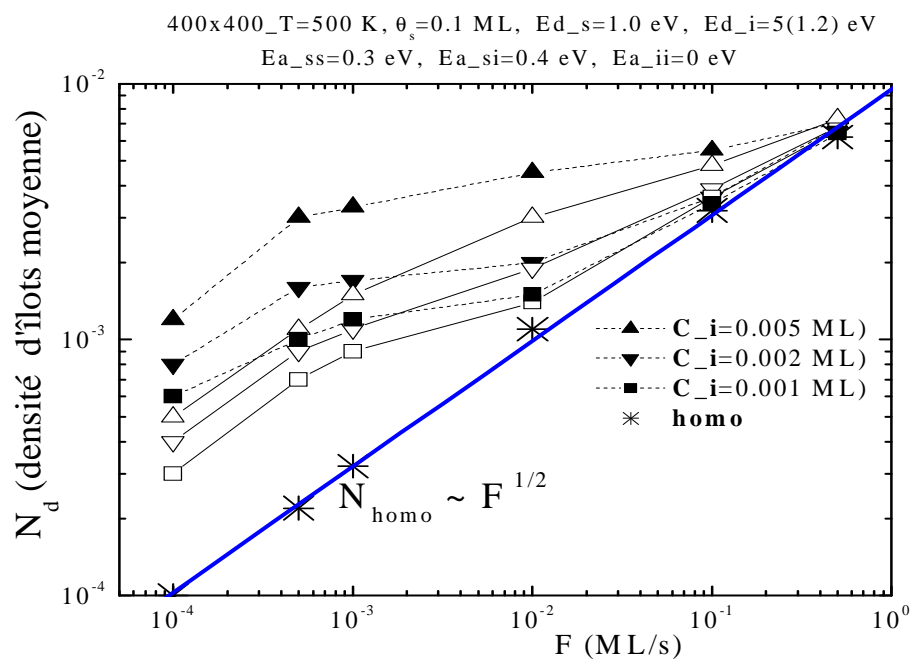


Fig.II-2- Evolution de la densité d'îlots moyenne avec le flux de dépôt F , pour différentes concentrations C_i d'impuretés co-déposées et deux barrières d'énergie de diffusion $Ed_i=1.2$ eV correspondant aux impuretés mobiles (symboles pleins), et $Ed_i=5$ eV pour les impuretés immobiles (symboles vides). L'énergie de diffusion des adatoms est $Ed_s=1$ eV, l'énergie d'interaction entre adatoms est $Ea_{ss}=0.3$ eV, l'énergie d'interaction entre un impureté et un adatome est $Ea_{si}=0.4$ eV et le recouvrement des adatoms est $\theta_s=0.1$ ML sont fixes. Le comportement en l'absence d'impuretés ($\theta_i=0$ ML, homoépitaxie) est ajusté par une équation de la forme (II-1) pour comparaison (trait plein épais). La dimension de la matrice de simulation est 400x400 et la température $T=500$ K.

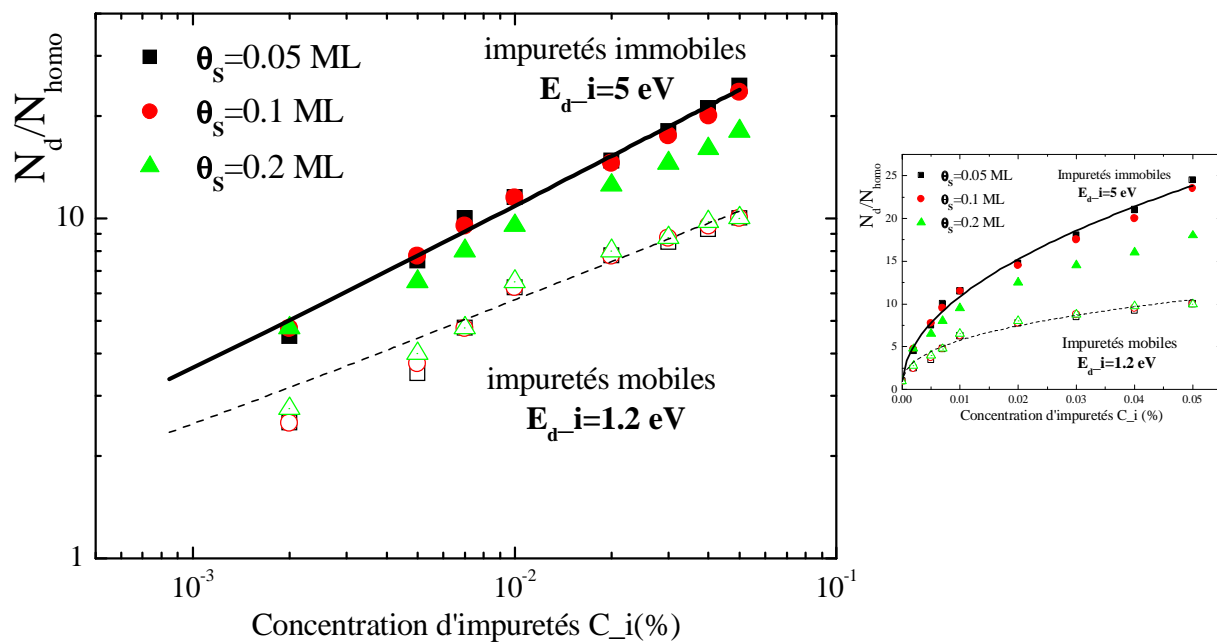


Fig.II-3- Croissance de la densité N_d/N_{homo} en fonction de la concentration d'impuretés co-déposées θ_i pour des impuretés mobiles, $E_{d,i}=1.2$ eV (symboles vides) et immobiles, $E_{d,i}=5$ eV (symboles pleins), et trois valeurs du recouvrement $\theta_s=0.05$ ML, 0.01 ML, 0.2 ML. Le flux est fixé à $F=0.001$ ML/s. Les valeurs numériques sont ajustées par une fonction de la forme (équ.II-1) avec $\chi=0.49\pm0.02$ (trait plein) et $\chi=0.37\pm0.03$ (trait discontinu). Les autres paramètres sont maintenus fixes.

En conclusion, il y a deux points principaux à retenir pour la suite : (i) les impuretés, notamment immobiles, jouent un rôle important dans l'accroissement de la densité d'îlots et l'incorporation des adatoms, et ceci indépendamment du flux utilisé, (ii) A très faible flux, cette densité croît suivant une loi de puissance en F avec un exposant qui dépend de la concentration, C_i (ou θ_i), en impuretés ; à plus haut flux, la densité d'îlots devient quasiment indépendante de C_i . Nous reviendrons sur ces deux remarques pour interpréter l'effet des impuretés sur la largeur des méandres du cuivre dans le paragraphe (§.5).

Dans la suite, deux exemples de l'effet des impuretés sur les instabilités morphologiques de croissance d'une surface à marches vont être présentés. Dans le premier, nous allons montrer que les impuretés agissent comme un remède contre l'instabilité de 'step-bunching'. Dans le second, nous proposons que les impuretés sont à l'origine de l'apparition des monticules à bases carrées sur les méandres de la surface Cu(1 1 17) [Néel 03]. Enfin,

comme application de cet effet, nous avons utilisé ces impuretés pour la nanostructuration spontanée de la surface.

3. Exemples de simulations épitaxiales et comparaison avec les expériences

Cette partie a pour but de tester l'efficacité de notre code de calcul Monte-Carlo cinétique à simuler les structures observées expérimentalement sur des surfaces vicinales réelles. Au delà de la morphologie globale, généralement bien reproduite, nous allons voir que dans certains cas, les détails de ces formes sont aussi présentes.

3.1. Instabilité de mise en paquets observée sur $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Nous présentons ici le type d'images des surfaces que l'on peut obtenir à l'aide d'un modèle de simulation à deux espèces chimiques (en bas de la figure (II-4)). Ces images sont à comparer aux images expérimentales (en haut) [Schelling 01]. Les images expérimentales montrent la morphologie de la surface $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ après dépôt de 2.5 nm d'un alliage de silicium et de germanium formé de $x=50\%$ de chacun de ces composés, réalisés à un flux voisin de 0.1 ML/s et une température de croissance égale à 763 K. L'angle de coupe est de 0.66° , ce qui correspond à une largeur moyenne des terrasses $L_{\text{Si}} = 86.8a_{\text{Si}}$, où a_{Si} est le paramètre de maille du silicium ($a_{\text{Si}} \approx 0.357$ nm). Sur ces surfaces se développe l'instabilité du step-bunching, caractérisée par des ondulations de l'interface dont la largeur caractéristique (ou longueur d'onde de l'instabilité) est $\lambda_{\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}} = 400$ nm, soit environ $8.48 L_{\text{Si}}$.

Qualitativement, nous pouvons remarquer que les morphologies globales sont assez bien reproduites par nos simulations (en bas de la figure (Fig.II-4)). Quantitativement, même s'il est difficile avec les machines de calcul dont nous disposons actuellement (capacité des ordinateurs et leur vitesse de compilation) de simuler une surface comparable à la taille réelle de l'échantillon (5000×5000 nm, équivalent à une matrice de simulation de 9208×9208 sites) qui dépasse d'au moins 10 fois la capacité limite de nos compilateurs, on peut néanmoins vérifier qu'on obtient le même ordre de grandeur pour l'amplitude de l'instabilité, si l'on mesure la longueur d'onde en unités de distance entre marches. En effet, sachant que la matrice de simulation est de 600×600 sites, avec une largeur de terrasse $L=4$, et qu'on obtient une amplitude de l'instabilité égale à 35.3 sites, nous trouvons une longueur d'onde d'environ $8.82 L$, proche de la valeur expérimentale. Par ailleurs, nous avons utilisé les mêmes

paramètres expérimentaux concernant le flux et la température, mais faute de pouvoir trouver des données expérimentales ou numériques pour les énergies, nous avons utilisé des valeurs « raisonnables » ; de toute façon, ce sont les valeurs relatives qui sont importantes. A titre d'exemple, et selon la convention que nous avons adoptée : les atomes de silicium (Si) sont les adatoms (s) et ceux de Ge les impuretés (i), nous avons utilisé les énergies de diffusion suivantes : $E_{d_s}=1$ eV, $E_{d_i}=1.3$ eV et les énergies de liaison : $E_{a_{ss}}=0.3$ eV, $E_{a_{si}}=0.6$ eV, $E_{a_{ii}}=0.0$ eV et une barrière ES inverse $E_{bi}=0.2$ eV.

Au delà de la morphologie globale, relativement bien reproduite, ce qu'il faut retenir de cet exemple, c'est que la largeur des terrasses est pratiquement l'«unité» de mesure de longueur d'onde de l'instabilité la plus adéquate, qui à elle seule permet de comparer les résultats sur des systèmes de dimensions très différents.

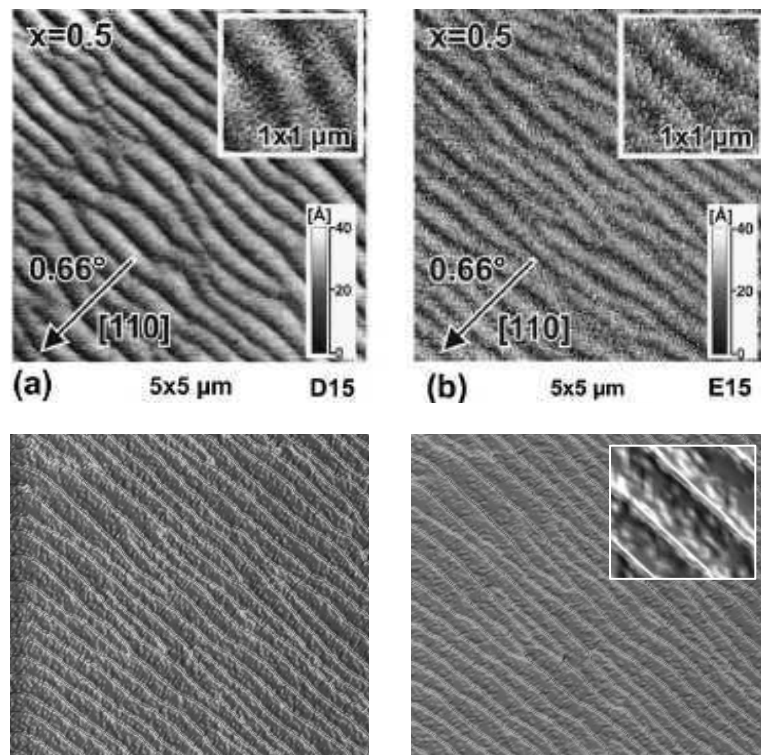


Fig.II-4- Instabilité de la mise en paquets des marches. En haut : (a) image AFM (5000 x 5000 nm) de la surface de $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ après le dépôt de 4.6 ML sur une vicinale de Si(110), avec un flux d'environ 0.9 ML/s et une température de 763 K [Schelling 01]. (b) surface après recuit pendant 1 heure à 763 K. En bas : images de simulations Monte Carlo (600x600 sites) réalisées avec un flux $F=0.5$ ML/s, $T=700\text{K}$, $L=4$, et les barrières d'énergie de diffusion : $E_{d_s}=1$ eV, $E_{d_i}=1.3$ eV et de liaison : $E_{a_{ss}}=0.3$ eV, $E_{a_{si}}=0.6$ eV, $E_{a_{ii}}=0.0$ eV, et une barrière ES inverse $E_{bi}=0.2$ eV, et 50% de chacune des deux espèces chimiques où s désigne le silicium et i désigne le germanium.

3.2. Instabilités de la mise en paquets et du méandrage observées sur GaAs

La figure (Fig.II-5), montre un exemple de surface où les deux instabilités de mise en paquets de marches et celle de méandrage coexistent ; c'est le cas de l'homoépitaxie de GaAs par MBE sur des substrats GaAs vicinaux [Tejedor 99]. Les trois images du haut de la figure,

sont prises en des temps de croissance différents : 25 ML, 100 ML et 1500 ML où on peut voir des grandes terrasses qui se développent à certains endroits et au contraire, ailleurs, des marches se mettent en paquets. A plus long terme, des ondulations parallèles aux marches, correspondant à du méandrage, semblent également se développer. Nous avons également essayé de reproduire ces morphologies par des modélisations MC cinétique. Les résultats sont, dans ce cas aussi, qualitativement très satisfaisants (en bas de la Fig.II-5). Dans ces simulations, nous avons utilisé les mêmes paramètres en température et en flux que ceux de l'expérience ; cependant, les barrières énergétiques sont ajustées jusqu'à l'obtention de la morphologie la plus proche de l'image expérimentale. Notons simplement qu'une barrière ES inverse $E_{bi}=0.1$ eV semble être à l'origine de cette morphologie précise. L'auteur de ses images a interprété cette instabilité par l'existence d'une 'barrière négative' en bord des marches, sans pouvoir quantifier sa valeur. Pour les semi-conducteurs d'une manière générale, cette barrière doit être au maximum égale à 0.1 eV [Tejedor 99], qui semble bien être une valeur raisonnable d'après nos simulations.

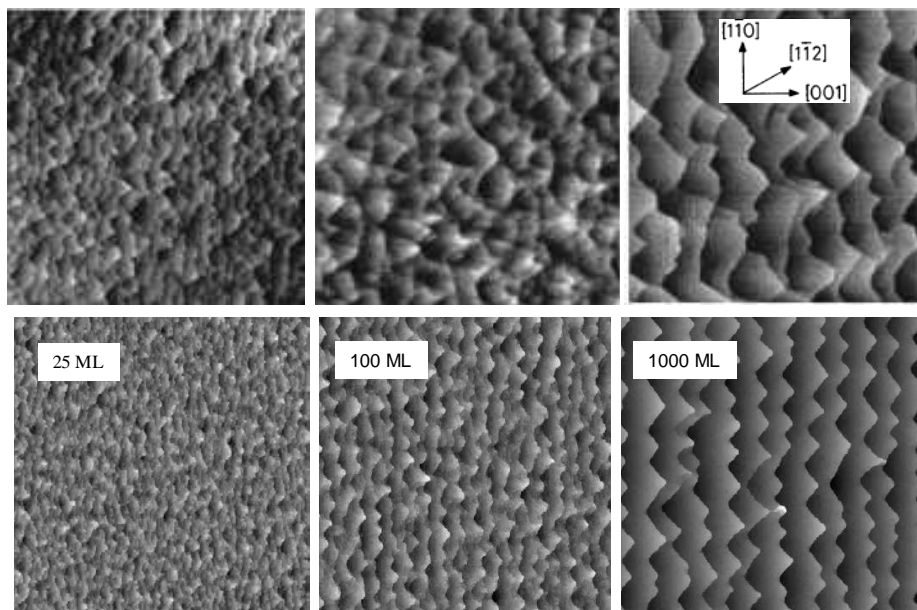


Fig.II-5- Instabilités de mise en paquets et de méandrage observées sur GaAs(110). En haut : images AFM (4000 x 4000 nm) montrant l'évolution de la morphologie de la surface après le dépôt de (a) 25 ML, (b) 100 ML, et (c) 1500 ML de GaAs à une température de substrat de 723 K et un rapport As : Ga de 23 :1 [Tejedor 99]. En bas : images de simulations Monte Carlo d'une surface vicinale de dimension (400 x 400) et de largeur de terrasses $L=4$, réalisées à une température de 700 K, un flux de 0.5 ML/s, et une concentration en impuretés (gallium) de 5%. Les barrières d'énergie de diffusion sont : $E_{d_s}=1$ eV, $E_{d_i}=1.3$ eV et de liaison : $E_{a_{ss}}=0.3$ eV, $E_{a_{si}}=0.4$ eV, $E_{a_{ii}}=0.1$ eV, et une barrière ES inverse $E_{bi}=0.1$ eV, où s désigne l'arsenic et i désigne le gallium.

3.3. Instabilité de la mise en paquets et du méandrage observé sur Cu(100)

Le développement des instabilités de mise en paquets et de méandrage sur les surfaces vicinales du cuivre nous a particulièrement intéressés, notamment la coexistence des deux instabilités sur Cu(1 1 9) et Cu(0 2 24) et l'apparition des petites pyramides à base carrée sur les buttes de la surface Cu(1 1 17). Les résultats de simulation Monte Carlo, ainsi qu'une tentative d'explication de l'origine de l'apparition de ces motifs sur la surface du cuivre, seront présentés.

3.3.a. Simulation Monte Carlo de Cu(1 1 17) et Cu(0 2 24)

Lors de l'homoépitaxie du cuivre par MBE, Néel et al. [Néel 03] ont observé que les surfaces vicinales de cuivre Cu(1 1 9), Cu(0 2 24) et Cu(1 1 17) sont instables dans la direction de la pente.

La figure (I-6) montre l'évolution de la morphologie de la surface de Cu(1 1 17) après dépôt d'une dizaine de monocouches de Cu à un flux $F=0.004$ ML/s, pour des températures croissantes de 273 K à 480 K. Néel [Thèse de Néel 04] a observé qu'en faisant augmenter la température de croissance, la morphologie de surface subit une transition progressive du régime de méandrage au régime de mise en paquets de marches. En effet, à basse température ($T=275$ K), la morphologie de surface est représentative d'une surface méandrée et aucun regroupement des marches en paquets n'a été observé (Fig.II-6-a). Pour des températures supérieures à l'ambiante ($T=355$ K), la transition vers une morphologie facettée est entamée: les fluctuations de largeurs des terrasses sont plus importantes, les marches se sont rassemblées en certains endroits en paquets (Fig.II-6-b). Enfin, pour $T>395$ K, la morphologie de surface est facettée (Fig.II-6-c). Moyennant quelques détails, là encore, nous avons réussi à reproduire globalement ces morphologies avec des paramètres de simulation assez proches des paramètres expérimentaux (voir les images en bas de la Fig.II-6). Il faut noter cependant qu'à haute température (Fig.II-6-c), la morphologie en facettes n'est pas bien visible dans nos simulations.

La transition entre le régime de méandrage à basse température et celui de facettage à plus haute température a attiré notre l'attention et nous a amenés à nous interroger sur une possible existence d'un mécanisme activé thermiquement et à caractère 2D, responsable de la déstabilisation de la surface à haute température.

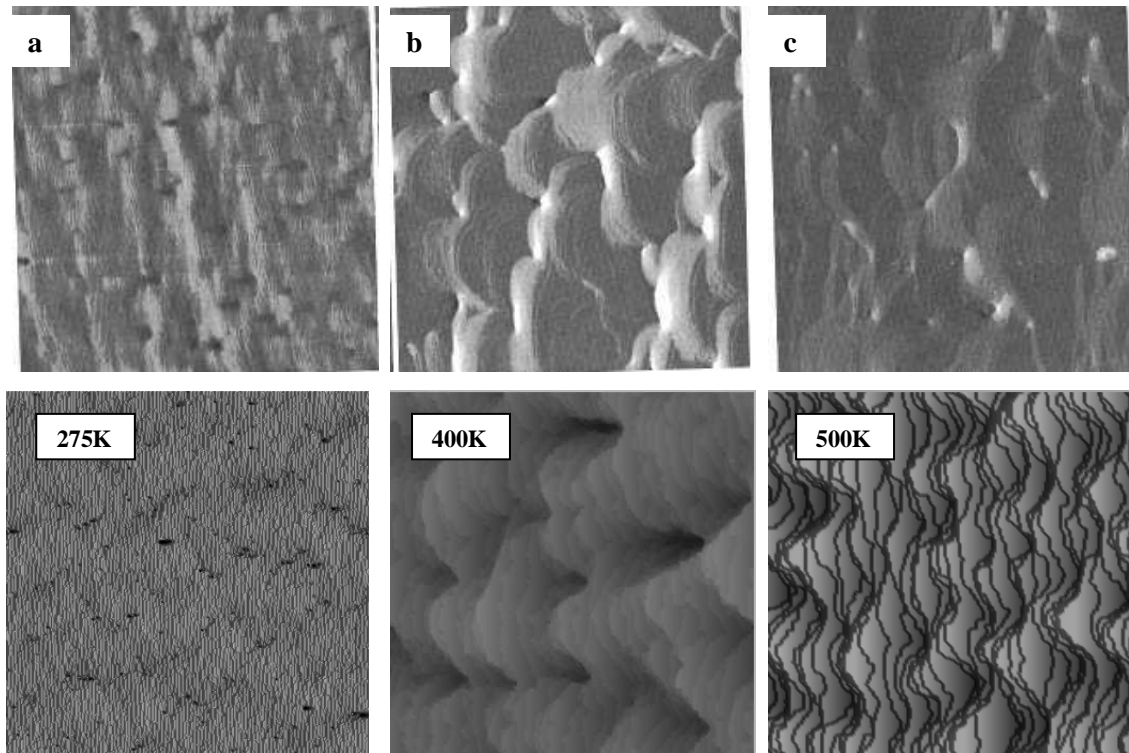


Fig.II-6- Instabilités de mise en paquets et de méandrage observées sur Cu(1 1 17). En haut : images STM montrant l'évolution de la morphologie de la surface en fonction de la température de croissance, (135 x 135 nm), $F=4 \times 10^{-3}$ ML/s, après dépôt de 12.1 ML à des températures croissantes : (a) $T=275$ K, (b) $T=395$ K, (c) $T=480$ K [Néel 03]. En bas : images de simulations Monte Carlo des surfaces vicinales réalisées avec des paramètres plus ou moins proches des paramètres expérimentaux, soient : $L_x \times L_y = 400 \times 400$, $L=10$, $F=4 \times 10^{-3}$ ML/s, $E_b=0.1$ eV, $E_{bi}=0.08$ eV, $E_d=0.4$ eV, $E_a=0.13$ eV, 10ML, seul la température de dépôt est variable : $T=275$ K, $T=400$ K, $T=500$ K. (successivement de gauche à droite).

Mais avant d'aller plus loin, voyons un autre exemple montrant l'effet du flux de dépôt sur le cuivre. La figure (II-7) montre le développement d'une instabilité de méandrage pendant la croissance homoépitaxiale des surfaces vicinales Cu(0 2 24) et Cu(1 1 17) [Th. Maroutian 01]. Les deux premières images montrent que la structure cristallographique de la marche joue sur la forme des méandres :

- Pour les marches compactes [110] de Cu (1 1 17), les méandres ont la forme de mesa, les arêtes ont un profil crénelé et sont composées de segments compacts [110] et $[\bar{1}10]$ (Fig.II-7-b).
- Pour les marches non compactes [100] de Cu(0 2 24), les méandres sont triangulaires, d'arête en dents de scie orientées suivant les directions compactes [110] et $[\bar{1}10]$ (Fig.II-7-a).

Ce qui est important à noter, ici, c'est que la longueur d'onde des méandres décroît lorsque le flux augmente (voir §.5), avec apparition des monticules de forme spécifique, à

'base carrée', sur les méandres et à haut flux, qui ne sont pas reproduites dans nos simulations. En effet, à bas flux (Fig.II-7-a-b), les morphologies sont assez bien reproduites, tandis qu'à plus hauts flux (Fig.II-7-c), les structures à 'bases carrées' ne sont pas présentes dans notre image de simulation (en bas de la Fig.II-7-c). Il est donc question de savoir, comment de tels motifs peuvent être formés sur les méandres ; c'est la question à laquelle nous allons essayer de répondre dans ce qui suit.

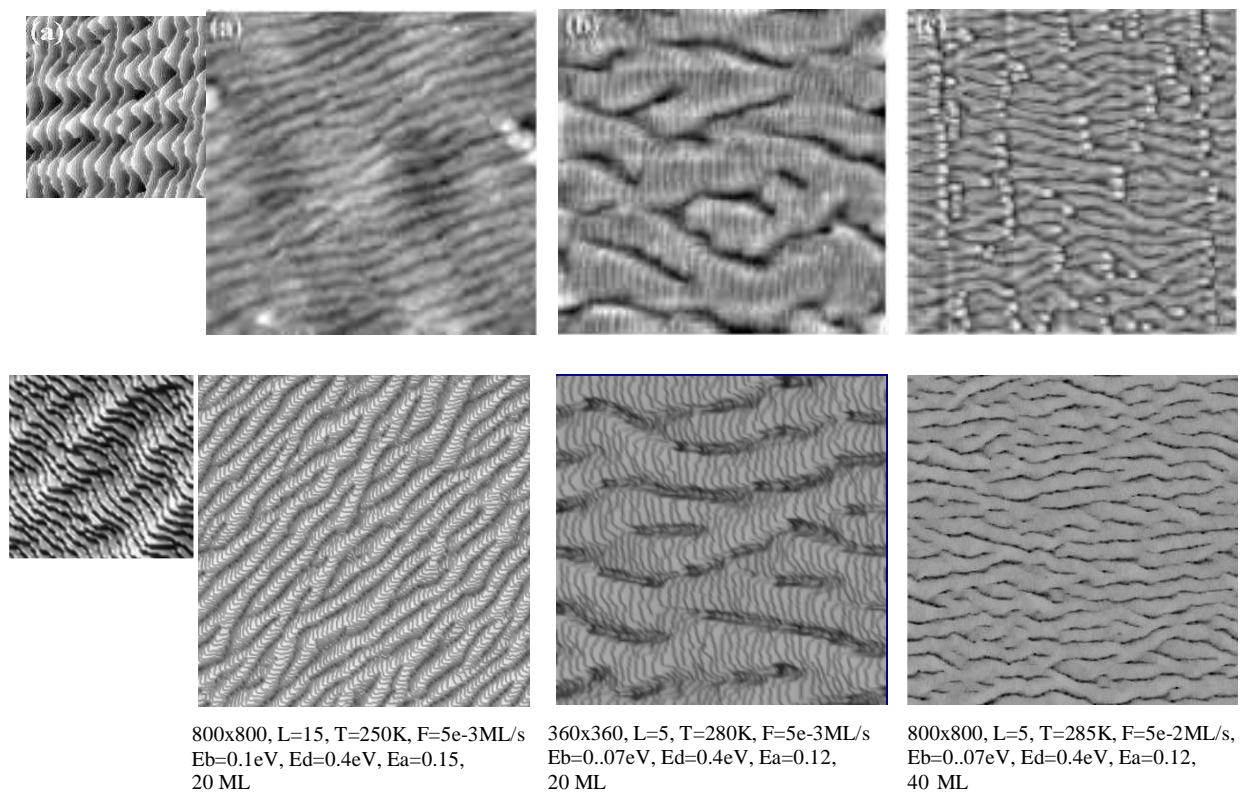


Fig.II-7- Topographie des surfaces de Cu(0 2 24) et Cu(1 1 17) après l'homoépitaxie du cuivre dans le régime de méandrage. En haut : images AFM montrant l'évolution de la morphologie de la surface en fonction du flux de dépôt. (a) Cu(0 2 24), (135 x 135 nm), **F=3e-3 ML/s**, après dépôt de 20 ML à T=250 K, (b) Cu(0 2 24) (85 x 85 nm), **F=5e-3 ML/s**, après dépôt de 18 ML à T=280 K, (c) Cu (1 1 17), (400x 400 nm), **F=2e-2 ML/s**, après dépôt de 80 ML à T=285 K, [Néel 03]. En bas : images de simulations Monte Carlo des surfaces vicinales réalisées avec des paramètres indiqués sous les images.

3.3.b. Explications possibles de l'origine des motifs observés

Le fait que la distance entre motifs ou leur densité dépend du flux; suggère une origine cinétique de la formation de ces motifs. Plusieurs scénarios ont été proposés [Néel 04] :

i)- une origine extrinsèque : l'origine pourrait être liée à la présence d'impuretés sur la surface avant croissance en créant des points d'ancrage sur les bords des marches [Kandel

94]. Mais, en faisant un calcul de concentration d'impuretés de la surface de référence et celle de ces motifs, Néel a constaté que ces motifs ne peuvent pas être issus des impuretés présentes sur la surface avant croissance.

ii)- une origine intrinsèque : la présence des lacunes sur les terrasses pourrait être l'origine de ces motifs. En effet, lors de l'avance d'une marche, la rencontre de celle-ci avec un amas de lacunes présent sur la terrasse inférieure aurait pour conséquence de stopper l'avance de la marche à l'endroit où se situe l'amas (les marches ne peuvent se croiser). Les lacunes ont un rôle analogue aux impuretés en créant des points d'ancrage pour les marches. Mais, là aussi, l'analyse expérimentale des images STM ne montre la présence d'aucun amas de lacunes sur les surfaces après croissance à basse température ($T=255\text{ K}$). L'auteur a donc exclu la formation de ces motifs par l'éventuelle présence d'amas de lacunes sur les terrasses.

iii)- modèle de simulation à deux particules : la formation de tels motifs a été récemment observée par Videcoq [Thèse de Videcoq 02] avec des simulations Monte Carlo sur des surfaces vicinales à l'aide d'un code à deux particules. Dans ce modèle, aucune des deux particules ne joue le rôle d'impureté. Cependant, dans certains cas une des particules pourrait constituer un centre de nucléation privilégié, et ceci semble bien être à l'origine des monticules à base carrée dans les simulations. C'est la voie qu'on va suivre dans notre modèle.

3.3.c. Vers un mécanisme d'impuretés à l'origine des motifs à bases carrée observés sur Cu(1 1 17)

La formation de ces monticules à base carrée sur Cu(1 1 17) nous a intrigué, car une simple augmentation du flux, nous a paru insuffisante à elle seule à expliquer le passage d'une morphologie en méandres (Fig.II-7-b) à une morphologie en méandres avec des monticules à base carrée (Fig.II-7-c). Nous avons pensé à un mécanisme d'impuretés co-déposées qui tient compte, en quelque sorte, des trois hypothèses évoquées précédemment pour expliquer l'origine de ces motifs et d'autres observations expérimentales antérieures. En fait, pendant la croissance du cuivre, parmi les gaz présents (traces, sauf H_2) sous ultravide, le monoxyde de carbone (CO) et l'oxygène (O_2) ont un effet avéré sur des surfaces Cu(1 1 n) [Thèse de Maroutian 01]. En présence d'oxygène, ces surfaces vicinales sont instables et se décomposent à haute température en facettes de type (0 1 4) [Sotto 92, Reinecke 00]. D'un autre côté, le monoxyde de carbone s'adsorbe préférentiellement au sommet des bords de marche, mais à des températures inférieures à l'ambiante sur Cu [Radnik 99]. Suite à ces

observations, notre idée consiste à supposer que lorsque le flux de dépôt devient plus grand, il est possible que certaines impuretés (présentes dans l'enceinte de croissance ou dans les creusets de dépôt) soient déposées en même temps que le cuivre. Ces impuretés forment des centres de nucléation privilégiés pour les adatoms, responsables des motifs observés sur Cu(1 1 17). Expérimentalement, ce mécanisme d'impuretés est probablement activé à haut flux. En utilisant notre programme Monte Carlo à deux espèces chimiques, la figure (II-8) montre que les motifs en forme carrée apparaissent maintenant sur la surface de simulation et sont assez bien reproduits, sachant que la deuxième espèce est co-déposée en concentration de 0.03. Ces impuretés ont les caractéristiques suivantes : leur constante de diffusion est plus faible que celle des adatoms (Cu) avec une énergie de liaison plus élevée. Notons que l'image STM expérimentale (Fig.II-8-a) montre un petit détail qui n'est pas reproduit sur la figure de simulation (Fig.II-8-b) : c'est la tendance des îlots à être alignés dans la direction parallèle aux marches. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la surface de croissance expérimentale n'est pas parfaite comme c'est le cas dans nos simulations, mais elle doit contenir des irrégularités telles des ondulations qui favorisent cet ordre local.

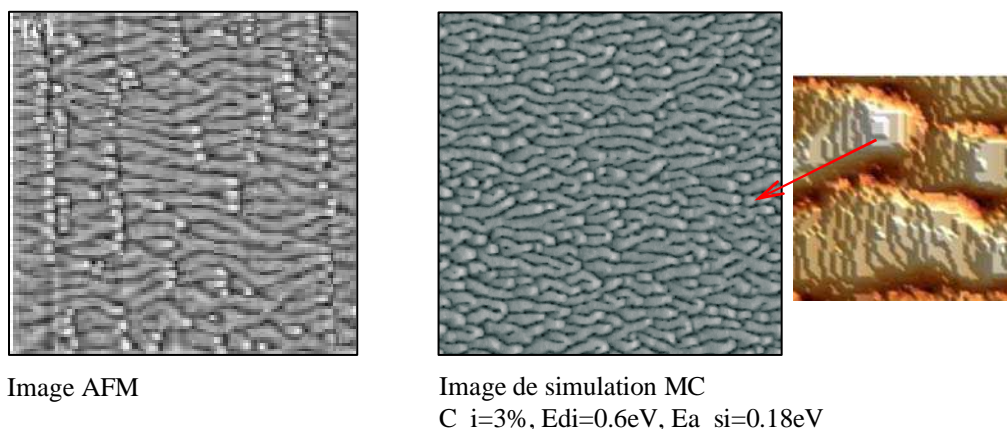


Fig.II-8- Topographie de la surface Cu(1 1 17). A gauche : images AFM de la figure (Fig.II-7-c) montrant les monticules avec des motifs à base carrée. A droite : image de simulation MC (celle en bas de la Fig.II-7-c) pour laquelle nous avons co-déposé 3 % d'impuretés, et à côté d'elle un agrandissement de cette image montrant la forme à base carrée des pyramides. Ces impuretés ont une longueur de diffusion plus faible ($E_{di}=0.6\text{eV}$) que celle des adatoms (Cu) et un pouvoir attractif (ou énergie de liaison) plus élevée ($E_{a_{si}}=0.18\text{eV}$).

En conclusion, les motifs à base carrée observés sur le Cu(1 1 17) peuvent être expliqués, au moins en partie, par un mécanisme induit par la présence des impuretés (CO,

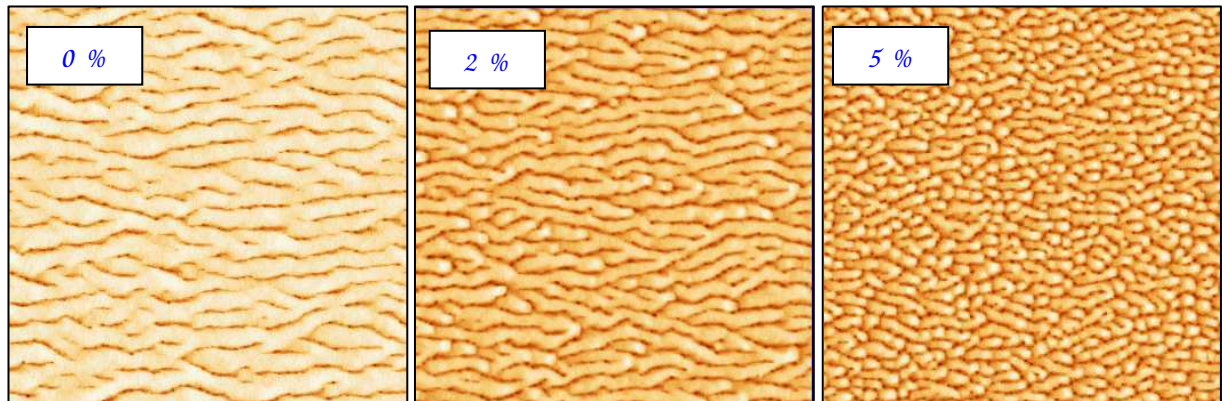
O₂) co-déposées sur la surface du cuivre. Ces impuretés semblent provenir du dépôt et sont probablement activées à haut flux de croissance (à cause de la plus haute température dans le creuset qui sublime le cuivre à déposer). Elles agissent comme des centres de nucléation responsables de la formation de ces motifs. On verra dans la suite un autre argument de poids en faveur de la thèse extrinsèque que nous proposons ici [Hamouda 07-c].

L'effet des impuretés sur des surfaces vicinales intrinsèquement instables vis-à-vis des instabilités cinétiques est étudié dans le reste de ce chapitre. Nous commençons par une application inspirée de l'étude précédente, permettant d'exploiter les impuretés dans la nanostructuration spontanée des surfaces vicinales.

4. Application : nanostructuration avec les impuretés

Nous avons vu précédemment que la présence des impuretés peut expliquer la formation des motifs à base carrée sur Cu(1 1 17). L'idée maintenant est de faire varier la concentration de ces impuretés et voir comment varie la densité des motifs. La figure (II-9) montre l'évolution de la densité d'îlots en fonction de la concentration en impuretés. La densité des motifs est quantifiée en mesurant la rugosité de la surface (Annexe A.3), par exemple. La figure (II-10) montre que la rugosité de la surface augmente linéairement, avant d'atteindre une valeur de saturation après dépôt d'environ 10 % d'impuretés pour les surfaces à marches compactes [001], et de 4% d'impuretés pour les marches ouvertes [110]. (A noter, que les marches compactes sont orientées [100] sur une face (001) d'un réseau cubique simple, mais qu'elles sont parallèles à [110] sur la face (001) d'un cristal cubique à faces centrées.). En régime de saturation, la taille moyenne de ces motifs est de 7 sites atomiques (s.a), séparés d'environ 20 (sites). Ainsi, il est possible d'envisager une structuration spontanée de la surface par des impuretés. Ces structures peuvent être utilisées par exemple comme des boîtes quantiques ou supports pour déposer un autre matériau en dessus. Néanmoins, une étude plus approfondie est nécessaire pour bien '*choisir*' le type d'impuretés, notamment leur mobilité, afin de maîtriser la taille et la distribution des motifs sur la surface.

[001]



[110]

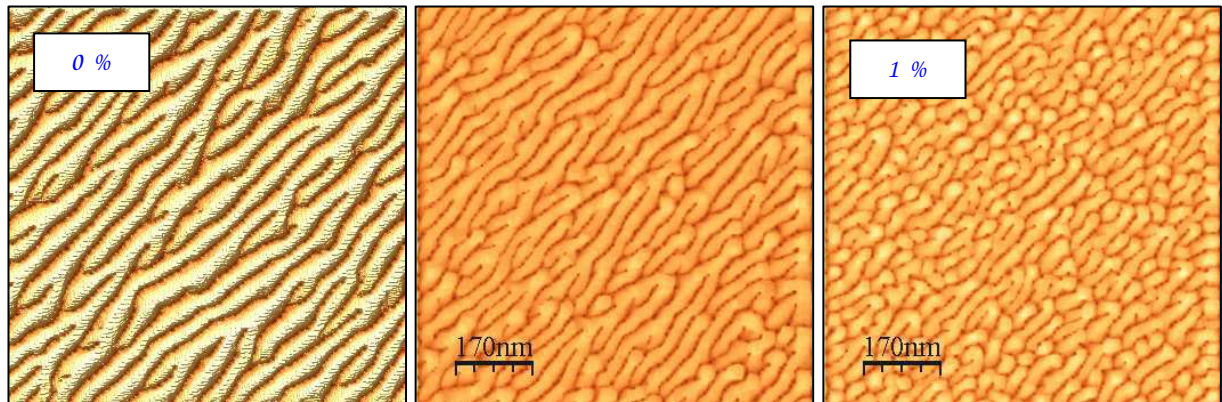


Fig.II-9- Nanostructuration avec les impuretés : images de simulations Monte Carlo de l'effet des impuretés sur la morphologie d'une surface vicinale. En haut : surfaces à marches compactes [001] réalisés à des concentrations en impuretés $C_i=0\%$, 2% et 5% . En bas : surfaces à ouvertes [110] pour des concentrations en impuretés $C_i=0\%$, 0.5% et 1% .

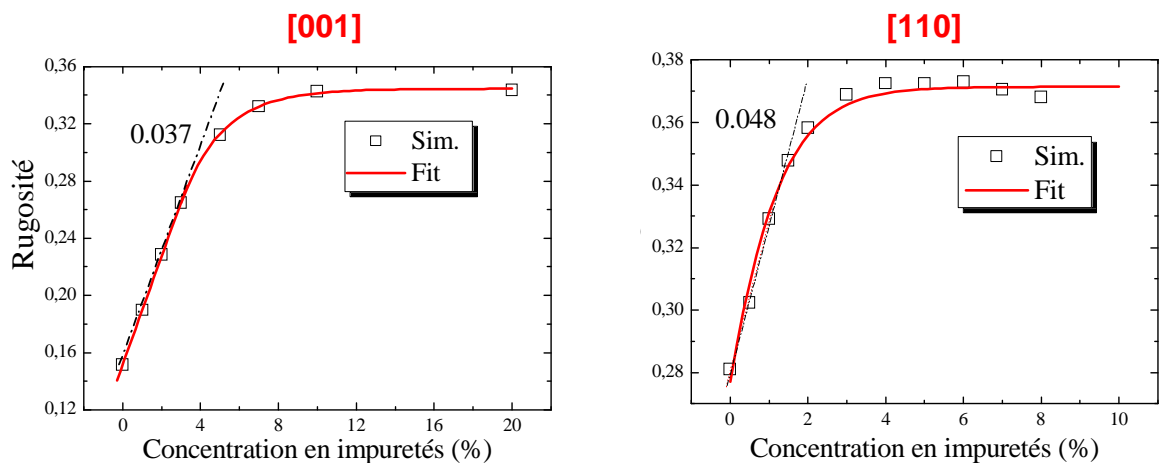


Fig.II-10- Représentation quantitative de la densité d'îlots : évolution de la rugosité de surface avec la concentration en impuretés. Les courbes correspondent aux images de la figure (Fig.II-9).

5. Effets des impuretés sur les surfaces vicinales intrinsèquement instables

5.1. Effet des impuretés sur la longueur d'onde de l'instabilité de méandrage

La figure (II-11-a) montre l'évolution de la morphologie de la surface avec le flux de dépôt. Sous l'effet d'une asymétrie d'incorporation au bord des marches (barrière ES, $E_b=0.1$ eV), la surface est instable vis-à-vis du méandrage. La longueur d'onde de l'instabilité des méandres (Annexe A.2) décroît lorsque le flux augmente. Cette évolution suit une loi de puissance du type :

$$\lambda \propto F^{-q} \text{ avec } q=0.48 \pm 0.02 \approx 1/2. \quad (\text{II-4})$$

Le flux agit sur l'élément moteur de l'instabilité, le courant d'adatoms induit par l'effet ES et nécessaire pour le développement de l'instabilité. De telle sorte que plus le flux est fort, plus la longueur d'onde de l'instabilité de méandrage est petite. Ce comportement est compatible avec le modèle théorique de Bales-Zangwill [BZ 90, Gillet 00], qui prévoit une dépendance de la longueur d'onde en fonction du flux avec un exposant $q=1/2$: $\lambda_{BZ} \propto F^{-1/2}$. (II-5)

Cette loi n'est valable que dans la limite de grandes longueurs d'onde ($\lambda_{BZ} \gg L$, où L est la largeur moyenne des terrasses) ainsi que dans le cas où la désorption vers la phase gazeuse est négligeable, et d'un attachement instantané aux marches ascendantes.

En revanche les résultats expérimentaux, réalisées sur Cu(0 2 24) et Cu(1 1 17) [Néel 04], montrent un désaccord entre les longueurs d'onde théoriques et expérimentales. Plus précisément, Néel a trouvé des valeurs expérimentales pour l'exposant d'échelle q qui sont beaucoup plus petites : $q_{\text{Cu}(0\ 2\ 24)}=0.16$ et $q_{\text{Cu}(1\ 1\ 17)}=0.21$. D'après lui, ces valeurs expérimentales penchent en faveur d'une sélection de λ issue de la nucléation en bord de marches droites : $\lambda_{1D} \propto F^{-1/4}$ [Néel 04]. (II-6)

Comment peut-on expliquer une aussi grande différence entre les exposants expérimentaux et théoriques ? *une explication avec les impuretés est possible*. En effet, nous avons vu dans le paragraphe (§.2.3) que la densité d'îlots augmente en présence des impuretés, notamment mobiles (ici, $E_{d,i}=0.6$ eV, légèrement supérieure à celle des adatoms, $E_{d,s}=0.5$ eV). Nous pouvons supposer que ces impuretés jouent le rôle des centres de nucléation attractifs qui pourraient intervenir dans la limitation de la largeur des structures se formant en dessus d'eux, qui sont les buttes dans notre cas. Ainsi, les impuretés contribuent

au mécanisme de formation des méandres en agissant sur leur taille (largeur et nombre de monticules qui se forment sur les buttes) plus particulièrement. Nous nous attendons donc à ce que la présence d'une petite concentration d'impuretés en surface ait pour effet de diminuer la largeur des méandres, λ , surtout lorsque les impuretés sont fortement attractives ($E_{a_si}=2E_{a_ss}$).

Notons de plus que d'après la remarque (ii) du paragraphe (§.2.3), le nombre de méandres (inversement proportionnel à leur largeur) doit rester pratiquement indépendant de la concentration en impuretés à plus haut flux, comme la densité d'îlots.

En réalité, c'est effectivement ce comportement que l'on trouve par les simulations numériques. La figure (II-11-b) montre l'évolution linéaire (en log-log) de la largeur des méandres en fonction du flux de dépôt pour quatre surfaces : une surface propre ($C_i=0$ %, surface de la figure II-11-a), deux surfaces avec $C_i=3$ % et 5 % d'impuretés moyennement attractives ($E_{a_si}=1.5*E_{a_ss}=0.15$ eV), et une dernière surface avec 10 % d'impuretés fortement attractives ($E_{a_si}=2*E_{a_ss}=0.2$ eV). On rappelle que E_{a_si} est l'énergie de liaison entre un atome de croissance (s, atome de cuivre) et une impureté (i, O_2 par exemple) et $E_{a_ss}=0.12$ eV est l'énergie de liaison entre deux atomes (s-s). Ces résultats montrent que l'exposant q , déduit à partir de la pente des droites représentées sur la figure (II-11-b), diminue de pratiquement $q \approx 0.5$ dans le cas d'une surface sans impuretés, à $q=0.42 \pm 0.02$ ($q=0.38 \pm 0.01$), respectivement pour $C_i=3$ % ($C_i=5$ %) dans le cas d'une surface avec des impuretés moyennement attractives et décroît brusquement vers $q=0.20 \pm 0.01$ avec $C_i=10$ % dans le cas des impuretés fortement attractives. Cette dernière valeur est très proche des valeurs expérimentales mesurées par Néel [Néel 04] sur le cuivre. Il faut noter que dans nos simulations, les barrières énergétiques pour les impuretés sont choisies sans aucune référence à des valeurs expérimentales dont nous ignorons l'existence même. La présence d'éventuelles impuretés sur la surface de croissance du cuivre reste à prouver expérimentalement et si c'est le cas, il s'agit de déterminer les espèces chimiques en question ainsi que leurs barrières énergétiques.

En conclusion, à l'aide de simulations numériques, nous avons noté une diminution de la longueur d'onde de l'instabilité des méandres en ajoutant une concentration d'impuretés à la surface de croissance. Ceci se traduit par un fait remarquable qui est la diminution de la l'exposant d'échelle, q , de $\approx 1/2$ pour une surface propre, conformément à la longueur d'onde de BZ, à une valeur voisine de $1/5$ pour une surface contenant des impuretés. Ce résultat

suggère, encore une fois (voir §.3-3.c), que les surfaces expérimentales de cuivre contiennent probablement quelques impuretés, et que ces impuretés sont co-déposées sur le substrat, vraisemblablement en provenance du creuset qui contient le cuivre à sublimer. Preuve en est que les images qui ont été réalisées à plus hauts flux de dépôt sont celles où on remarque plus de motifs à base carrée sur les buttes. Un mécanisme de nucléation, due aux impuretés, pourrait donc expliquer une dépendance de la longueur d'onde de l'instabilité en fonction du flux avec un exposant, $q \approx 0.2$. Cette valeur de q confirme les résultats expérimentaux trouvés par Maroutian [Maroutian 01] et Néel [Néel 04] sur le cuivre.

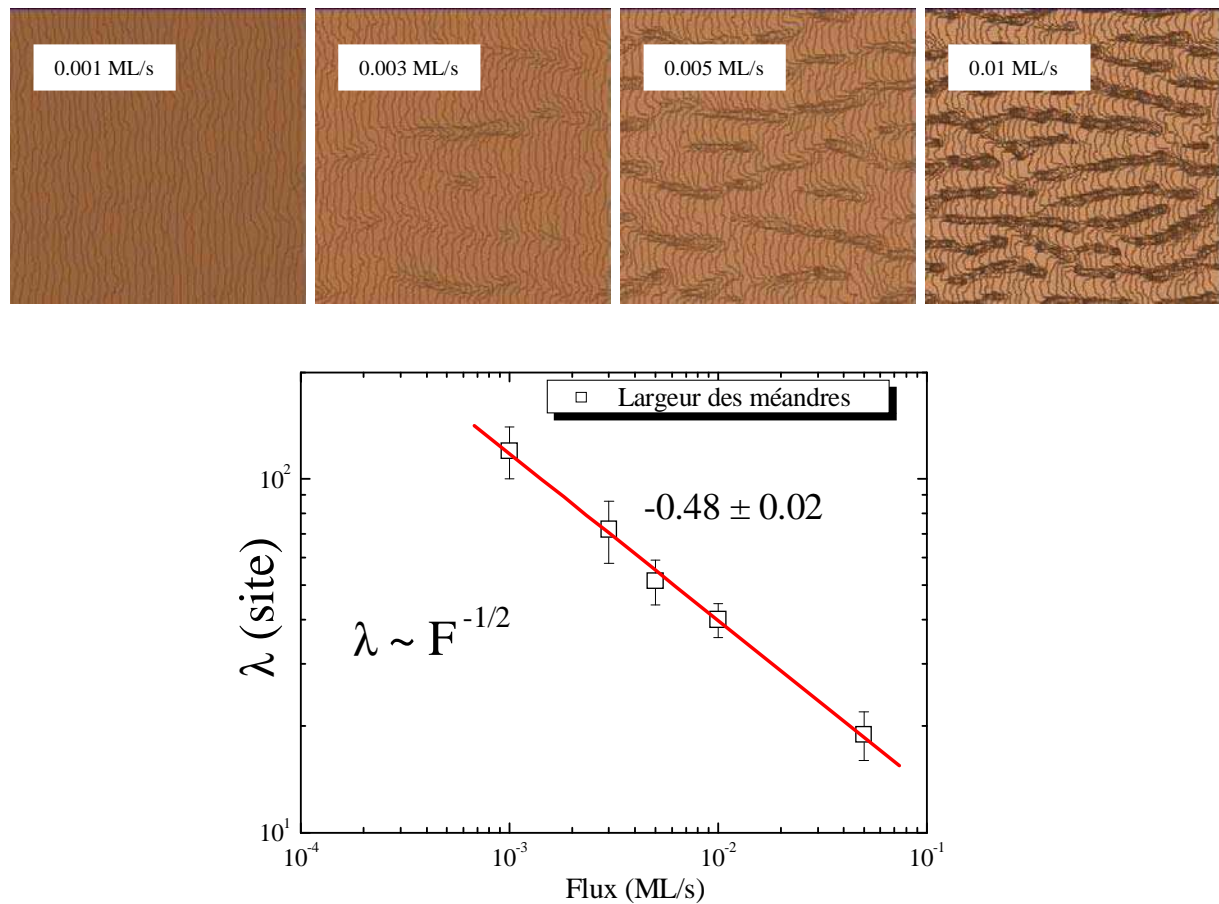


Fig.II-11-a- Effet du flux de dépôt sur la longueur d'onde de l'instabilité de méandrage : évolution de la morphologie de surface propre (sans impuretés) et représentation graphique de la longueur d'onde des méandres correspondantes λ en fonction du flux de dépôt. La surface de croissance est intrinsèquement instable vis-à-vis du méandrage des marches (barrière ES, $E_b=0.1$ eV). La longueur d'onde de l'instabilité des méandres varie avec le flux de dépôt en suivant une loi de puissance : $\lambda \propto F^{-q}$, où $q \approx 0.5$. Les paramètres de simulation sont : $L_x \times L_y = 360 \times 360$, $L=9$, $T=280$ K, $E_b=0.1$ eV, $E_d=0.5$ eV, $E_a=0.12$ eV, après dépôt de **20 ML**. Lorsque la surface est propre, l'indice s est omis.

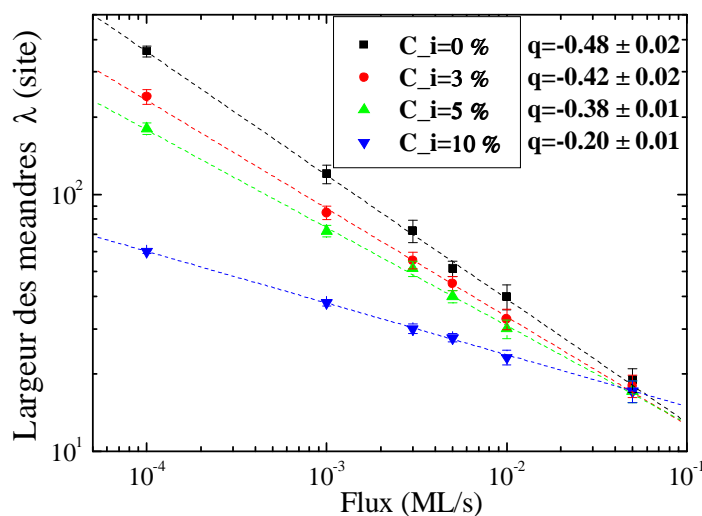


Fig.II-11-b- Effet des impuretés sur la longueur d'onde de l'instabilité de méandrage : évolution de la longueur d'onde des méandres λ avec le flux de dépôt pour quatre surfaces. La surface de croissance est intrinsèquement instable vis-à-vis du méandrage des marches (barrière ES, **E_b=0.1 eV**). La longueur d'onde de l'instabilité des méandres varie avec le flux de dépôt en suivant une loi de puissance : $\lambda \propto F^{-q}$, avec un exposant q qui dépend de la concentration C_i des impuretés sur la surface de croissance : $q=0.48 \pm 0.02 \approx 1/2$ pour la surface propre, $q \approx 0.42$ ($q \approx 0.38$), pour une surface polluée, respectivement, avec **3 % (5 %)** d'impuretés moyennement attractives : **E_{a_si}=0.15 eV**, et enfin $q \approx 0.20$ pour la surface polluée avec **C_i=10 %** d'impuretés fortement attractives : **E_{a_si}=0.20 eV**. Les paramètres de simulation sont : $L_x \times L_y = 360 \times 360$, $L=9$, $T=280$ K, $E_b=0.1$ eV, $E_{d_s}=0.5$ eV, $E_{d_i}=0.6$ eV (impuretés mobiles), $E_{a_{ss}}=0.12$ eV, après dépôt de **20 ML**.

5.2. Effet des impuretés sur la mise en paquets des marches

Dans les expériences de croissance, la présence des impuretés en surface est souvent inévitable, ainsi la diffusion de surface est fortement affectée [Xiao 95, Brand 88]. Les études antérieures ont montré que les impuretés peuvent jouer un double rôle : soit d'améliorer (ou renforcer) soit de ralentir (ou gêner) certains processus de surface [Pichaud 73]. Esch et al. suggèrent que les impuretés affectent la diffusion locale en modifiant la diffusivité sur des sites spécifiques (ex. les sites du bord de marche) et donc le coefficient de diffusion total est à son tour modifié [Esch 94]. En effet, Esch a rapporté dans un papier traitant de l'effet des surfactants sur la croissance épitaxiale, que l'oxygène réduit l'effet de la barrière d'énergie Schwoebel lors de la diffusion des adatoms du platine sur Pt(111) au niveau des sites situés en bord de marche [Esch 94]. Brand et al., invoquent l'existence d'un effet à 'longue portée'

sur le potentiel surfacique induit par les impuretés [Brand 88]. La difficulté de mesures expérimentales exhaustives sur ce sujet rend la comparaison quantitative entre la théorie et l'expérience très difficile. Notre compréhension de l'effet des impuretés sur la diffusion (donc la morphologie) de surface demeure à ce jour incomplète.

5.2.a. Démarche suivie et résultats

Nous avons mentionné dans le premier chapitre que, parmi les hypothèses avancées pour expliquer la « mise en paquets de marches », les impuretés pourraient, dans certains cas, générer cette instabilité. Par exemple, Van der Eerden et Krug supposent que les impuretés agissent comme une barrière '*aléatoire*' en empêchant les marches d'avancer [Van der Eerden 86, Krug 02]. L'argument derrière l'existence de cette barrière est assez simple ; en effet, à cause de la faible mobilité des impuretés, l'avancement des marches est rendu d'autant plus difficile que la concentration d'impuretés sur la terrasse d'en face (amont) est plus grande. Autrement dit, les terrasses qui recevront plus d'impuretés voient leur mouvement gêné (ralenti) par ces dernières: ils avancent moins vite que les autres ; d'où la mise en paquets des marches, qui serait donc une conséquence d'un mouvement des marches à différentes vitesses. Cependant, les simulations numériques que nous avons menées, montrent que ce n'est pas exactement ainsi que cela se passe. En effet, il est vrai que la présence d'un certain type d'impureté peut entraîner un rapprochement des marches, mais ce rapprochement est *partiel* et *très local*, car le mécanisme derrière ce mouvement n'est pas uniforme le long du bord des marches, mais il a lieu à certains endroits seulement. Ceci est effectivement une particularité des impuretés. Rappelons que, dans le cas d'une barrière ES inverse (ESi), cette dernière implique un attachement asymétrique dans la direction perpendiculaire aux marches qui est ressentie par les adatoms tout le long du bord d'une marche, et indépendamment de la largeur des terrasses de part et d'autre de la marche considérée. Cette asymétrie génère un transport de masse (courant d'adatoms) net dans la direction descendant les marches, courant qui est à l'origine de l'instabilité de mise en paquets. La présence des impuretés n'est pas suffisante pour induire un tel courant, leur action étant limitée à l'endroit où elles se trouvent. Une action à plus longue portée devrait être envisagée, mais cela dépasse le cadre de cette thèse.

Dans notre modèle numérique, basé sur l'hypothèse d'impuretés qui ne se différencient des adatoms que par la valeur des barrières énergétiques qui caractérisent leur

dynamique, les impuretés ne peuvent en aucun cas bloquer l'avancée des marches. Elles n'agissent que sur la diffusion des adatoms, la ralentissant si elles sont peu mobiles et si l'énergie de liaison adatome-impureté est élevée. L'action des impuretés ne s'exerce donc que sur la nucléation d'îlots sur les terrasses entre marches. En la favorisant, elles diminuent le courant d'adatoms, et font donc disparaître le moteur de l'instabilité. Paradoxalement, le seul effet des impuretés qu'on a pu constater dans nos simulations est qu'elles empêchent une surface vicinale de développer l'instabilité de mise en paquets des marches, même en présence d'une barrière ES inverse.

Nous avons essayé d'autres valeurs des barrières cinétiques, mais le résultat n'a jamais changé. Même des impuretés répulsives, pour lesquelles la barrière E_{a_si} est négative, n'ont rien changé à l'affaire.

Nos résultats soutiennent le point de vue suivant : les marches absorbent les impuretés par un mouvement de contournement [Merikoski 97] et par conséquent la vitesse d'avancement des marches n'est ralentie, au plus, qu'autour des impuretés, d'où un rapprochement des marches, qu'on peut qualifier de '*partiel*' ou local (effet localisé dans l'espace). Ce qui fait que la morphologie globale est nettement différente du 'step-bunching' conventionnel. En revanche, on constate une augmentation de la rugosité de surface due à l'augmentation de la vitesse de nucléation d'îlots sur les terrasses (voir §.II.2.3). L'augmentation de la rugosité est compréhensible, puisque la longueur de diffusion des impuretés est plus petite (condition imposée aux impuretés dans les simulations) que celle des unités de croissance (adatoms majoritaires). En ce sens, les impuretés constituent des "centres de nucléation permanents".

N'ayant pas réussi dans nos simulations Monte Carlo à générer l'instabilité de la mise en paquets des marches à l'aide d'impuretés, nous avons alors concentré notre attention sur l'étude de l'effet de ces dernières sur la morphologie d'une surface intrinsèquement instable. C'est à dire que nous considérons une surface à marches, dont l'avancée est déstabilisée à l'aide d'un effet ES inverse, et que nous regardons l'effet d'un co-dépôt d'impuretés.

5.2.b. Morphologie en fonction de la largeur initiale de terrasses

D'une manière générale, nos simulations montrent que la présence d'un second type d'atomes à faible constante de diffusion, affecte considérablement la cinétique de la

croissance, même à faible concentration. Les surfaces simulées manifestent des morphologies assez différentes suivant la désorientation de la surface et la concentration des impuretés. Sachant que l'angle d'inclinaison de la surface est inversement proportionnel à la largeur des terrasses, L , nous obtenons les morphologies représentées sur la figure (II-12-a) pour 0%, 8% et 10% d'impuretés, respectivement. On peut remarquer qu'à mesure que la concentration en impuretés augmente, l'instabilité est inhibée pour des largeurs de terrasses relativement petites ($L=4$) et disparaît complètement lorsque L est plus grand ($L=10$).

Quantitativement, nous pouvons observer (Fig.II-12-b) que l'amplitude de l'instabilité (Annexe A.2) décroît en fonction de la concentration en impuretés et subit une chute brusque après ~2% pour $L=10$ et ~10% pour $L=4$. Ce comportement est observé expérimentalement lors de la croissance de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(110)$ [Alina 03]. Ces expériences montrent que l'amplitude de l'instabilité diminue en fonction de la concentration x de germanium déposé par rapport au silicium et que l'instabilité disparaît pratiquement pour $x \sim 15\%$ pour une désorientation de la surface égale à 1.5° et $x \sim 6\%$ pour une désorientation égale à 1.5° . Ce même comportement, par rapport à Ge, a été observé récemment par Schelling et al. [Schelling 2001], lesquels ont constaté que la cinétique de croissance est fortement affectée, même pour une infime concentration, x , de Ge. Le même auteur a montré également que pour $x < 40\%$ ou un angle de coupure (désorientation) $< 1^\circ$, il n'y a pas suffisamment de contraintes capables de générer le step-bunching. Le changement de morphologie est attribué à un changement dans la reconstruction de la surface qui affecte à la fois la diffusion et l'incorporation d'adatoms au bord des marches. Manifestement, c'est exactement ce que l'on attendait de «*l'effet impureté*» : une faible mobilité et une énergie de liaison entre adatoms et impuretés deux fois plus grande que celle entre adatoms eux mêmes ($E_{a_ss}=0.3\text{ eV}$, $E_{a_si}=2E_{a_ss}$), a pour effet de pénaliser "localement" la diffusion des adatoms, notamment ceux se trouvant tout juste au voisinage des impuretés.

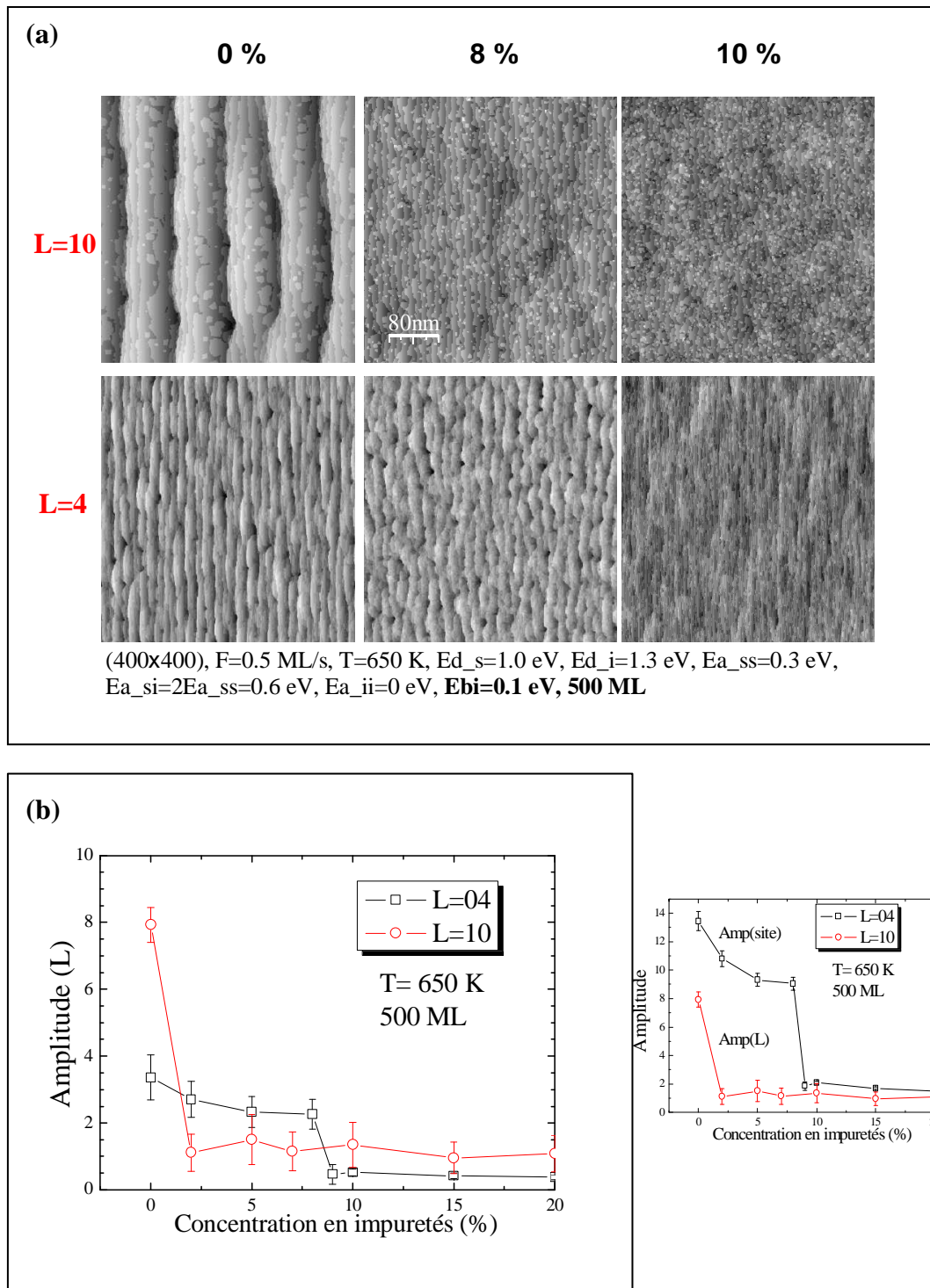


Fig.II-12- Effet des impuretés sur l'instabilité de mise en paquets des marches. (a) Evolution de la morphologie de surface avec la concentration des impuretés (0%, 8% et 10%), pour deux largeurs initiales de terrasses : $L=4$, 10 sites. Nous avons utilisé une matrice (400x400), un flux, $F=0.5$ ML/s, une température, $T=650$ K et un barrière ES inverse, $E_{bi}=0.1$ eV. (b) Evolution de l'amplitude de l'instabilité en fonction de la concentration en impuretés pour les mêmes surfaces précédentes.

5.2.c. Morphologie en fonction de la température

Nous avons suivi l'évolution de la morphologie d'une surface vicinale instable vis à vis de la mise en paquets des marches (barrière ES inverse en bord des marches, $E_{bi}=0.1$ eV) avec la température de dépôt variant entre 600 K et 700 K et pour deux types de surface : une surface propre (0 %) et une autre avec $C_i=5$ % d'impuretés. La largeur des terrasses est fixée, $L=10$ (Fig.II-13).

- Surface propre ($C_i=0$ %)

Pour cette désorientation de la surface, nous remarquons que l'instabilité d'accumulation des marches, n'est visible qu'à partir d'une température supérieure à 650 K. Elle est de mieux en mieux développée pour des températures plus élevées ($T=700$ K). A plus basse température ($T=600$ K), aucun signe d'instabilité n'est visible : l'instabilité est inhibée. En fait, l'on observe une rugosité de surface importante, due à la nucléation de petits îlots sur les terrasses. Ceci confirme la nécessité d'une cinétique de diffusion assez rapide pour que l'instabilité puisse se développer : si la diffusion de surface est ralentie, notamment par la nucléation d'îlots, l'instabilité l'est elle aussi.

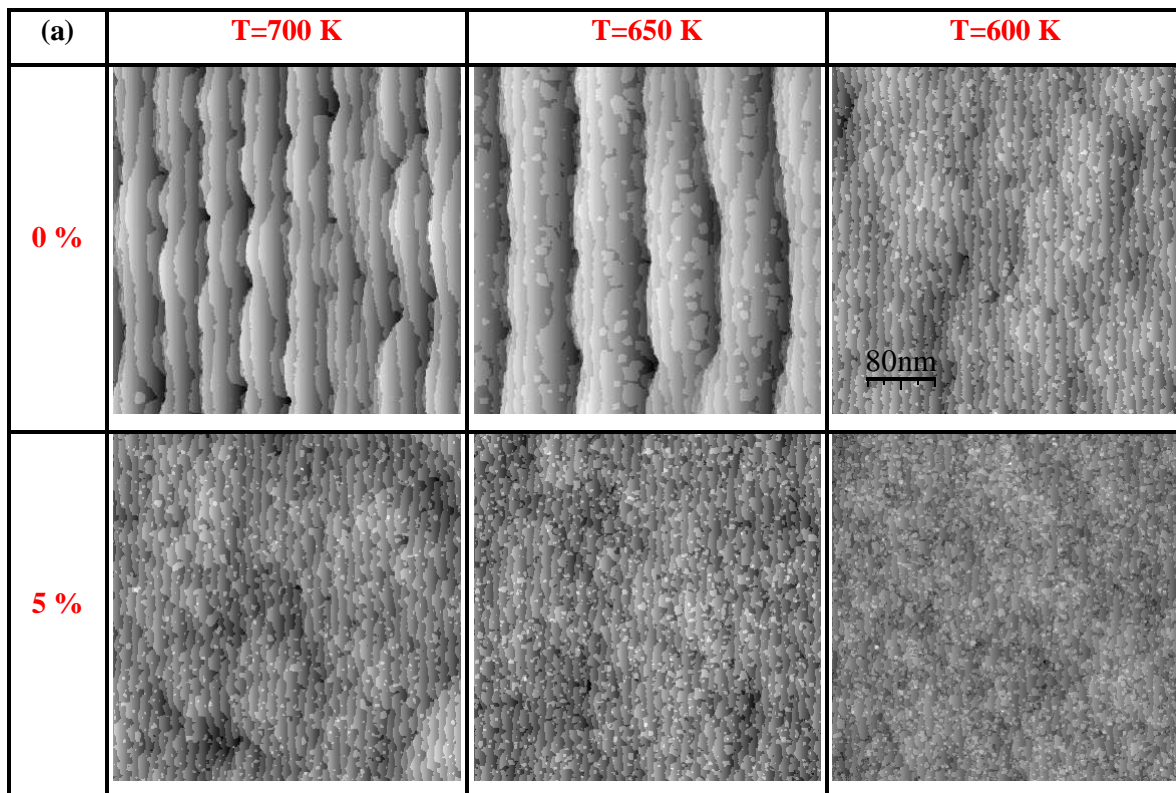


Fig.II-13-a- Effet de la température sur l'instabilité de mise en paquets des marches : évolution de la morphologie de surface avec la température, pour deux surfaces : une propre et l'autre avec une concentration d'impureté $C_i=5$ %, après dépôt de 500 ML. (400×400), $L=10$, $F=0.5$ ML/s, $T=650$ K, $E_{d_s}=0.3$ eV, $E_{d_i}=0$ eV, $E_{a_{ss}}=0.3$ eV, $E_{a_{si}}=2E_{a_{ss}}$, $E_{a_{ii}}=0$ eV, $E_{bi}=0.1$ eV.

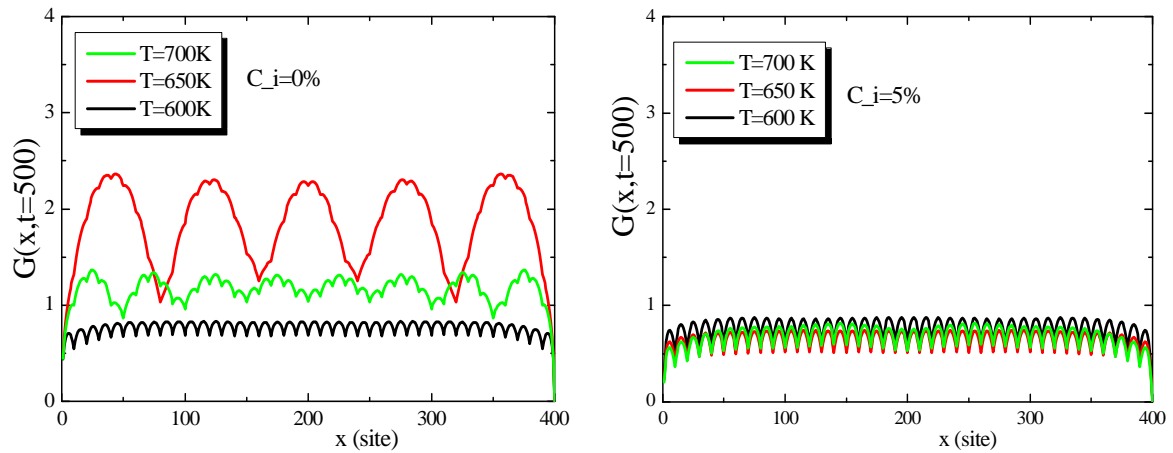


Fig.II-13-b- Effet de la température sur l'instabilité de mise en paquets des marches : fonction de corrélation des hauteurs $G(x, t=500 \text{ ML})$ (Annexe A.4) dans la direction $x \perp$ marches, pour les surfaces initialement instables de la figure (II-13-a), permettant de distinguer la structure des marches en étages et de quantifier l'amplitude de l'instabilité. A gauche, cas des surfaces propres ($C_i=0 \%$) et à droite, le cas des surfaces avec impuretés ($C_i=5 \%$).

A plus haute T , sous l'effet de la barrière E_{Si}, les marches se regroupent par paquets de n marches, où n varie avec la température, formant de larges terrasses : c'est l'instabilité de mise en paquets des marches. L'amplitude de l'instabilité est fonction du nombre des marches contenues dans un paquet. Dans le cas d'une surface de dimension 400×400 , on peut distinguer 8 regroupements de 5 marches pour $T=700 \text{ K}$, 5 regroupements de 8 marches pour $T=650 \text{ K}$. A plus faible température, $T=600 \text{ K}$, l'instabilité disparaît au profit d'une structure plus régulière avec des marches de hauteur unitaire, très abruptes, mais bien séparées (Fig.II-13-b).

- Surface polluée (5 % d'impuretés)

Après la croissance de quelques centaines de monocouches, nous avons constaté que les surfaces initialement instables vis à vis du step-bunching ne manifestent aucun signe d'instabilité quelle que soit la température utilisée. D'ailleurs ces surfaces ressemblent fortement à celle obtenue avec une surface propre pour $T=600 \text{ K}$. En tenant compte de la remarque précédente, l'explication quant à l'extinction de l'instabilité est simple à comprendre. En effet, du fait de leur faible mobilité, les impuretés se comportent comme des centres de nucléation. Ces derniers constituent des pièges pour les adatoms où ils peuvent

s'incorporer assez rapidement. En s'attachant aux impuretés, les adatoms voient leur longueur de diffusion réduite et par conséquent la diffusivité de surface diminue. Énergétiquement parlant c'est leur énergie d'activation qui est affectée. Ce qui se traduit, en tenant compte de la remarque précédente, par une diminution de l'amplitude de l'instabilité.

Enfin, il est important de préciser que dans les expériences de croissances de Ge/Si ou d'un alliage Si-Ge sur Si, il y a des contraintes élastiques, dues à la différence de paramètre de maille entre Ge et Si, qui ne sont pas modélisées dans nos simulations. Néanmoins, même si on néglige ces effets élastiques, mais qu'on modélise à notre façon la cinétique, on retrouve les morphologies et les comportements de l'expérience. Il semblerait donc que les effets de l'instabilité en question ne sont pas énergétiques (dûs aux effets de l'élasticité sur les énergies de surface) mais plutôt cinétiques. Cette opinion, est parfois évoqué par les expérimentateurs comme Schelling et al. ([Schelling 2001] et ses références), qui ont montré que pour une faible angle de coupure ou une concentration de Ge, $x < 40\%$, les contraintes élastiques sont suffisamment faibles pour générer le step-bunching malgré le désaccord de maille entre Ge et Si. Ces auteurs penchent plutôt pour un mécanisme cinétique de reconstruction [Wu 95] de la surface.

Conclusion

L'étude de l'effet des impuretés sur les instabilités de croissance des surfaces vicinales n'avait jamais été faite, à notre connaissance, avec détail. Dans ce chapitre, nous avons vu qu'il est possible d'expliquer certaines morphologies expérimentales à l'aide des impuretés. De plus, selon leurs propriétés de diffusion (mobile, immobiles, leur pouvoir attractif ou barrière énergétique), les impuretés peuvent jouer un rôle stabilisateur ou déstabilisateur de la surface en croissance. Enfin, comme application, il est possible d'envisager l'utilisation des impuretés dans la nanostructuration spontanée des surfaces vicinales.

Chapitre III

Dynamique de la croissance, étude de rugosité et invariance d'échelle en épitaxie

1. Introduction

L'énergie des marches et des crans (kinks) le long des bords des marches joue un rôle essentiel dans la compréhension de la morphologie des surfaces cristallines. A titre d'exemple, il est bien connu que l'énergie de surface est un paramètre déterminant dans le phénomène de reconstruction des surfaces. Ainsi, pendant la croissance par épitaxie par jet moléculaires (MBE), on peut comprendre que les conditions de croissance et les propriétés énergétiques des marches et leurs dimensions gouvernent la rugosité de l'interface, la forme et la taille des nanostructures et donc la morphologie de la surface.

Toutefois, depuis la découverte de l'existence des lois d'invariance d'échelle dans les systèmes hors équilibre, des nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du problème de la rugosité cinétique des surfaces en croissance [Barabasi 95, Dasgupta 96]. Par ailleurs, plusieurs modèles décrivant la croissance cristalline ont été proposés et étudiés analytiquement et numériquement [Karada 86, Das Sarma 96]. Ils révèlent une riche variété de phénomènes intéressants tel le multiscaling (ou multiexponent scaling) dans la fonction de corrélation des hauteurs observée lors de la croissance des surfaces notamment par des simulations numériques [Krug 94, Bhattacharjee 96]. Ces phénomènes sont particulièrement intéressants car ils montrent une similarité avec les lois d'échelles qui apparaissent dans les fluctuations de vitesse lors de l'étude de la turbulence dans un fluide [Lohse 93]. Par conséquent, il est possible de définir des exposants dynamiques pour les surfaces en croissance, analogues à ceux qui ont été établis pour les fluides [Barabasi 95]. Ainsi, un grand nombre de modèles de croissance atomistique [Family 86, Kim 94] et d'équations stochastiques [Mullins 57, Dasgupta 96] ont été proposés qui montrent des invariances d'échelles (génériques) définies par des lois de puissance de plusieurs quantités d'intérêt telles que la largeur des fluctuations de l'interface en fonction du temps et les fonctions de corrélation spatio-temporelle de la hauteur de l'interface. Ces travaux ont permis de répertorier les modèles de croissance et les équations associées en différentes classes d'universalités, caractérisées par des exposants dynamiques. Ces derniers décrivent le comportement d'échelle de la dynamique considérée par des lois en puissance.

Parmi les méthodes de croissance actuelles, l'EJM (ou MBE) est une méthode de croissance particulièrement importante car elle permet, par exemple, la fabrication des films semi-conducteurs de bonne qualité cristalline (surface lisse) très demandée dans les applications technologiques. Les études expérimentales [Krug 97, J.Kim 97] ont confirmées l'existence des lois d'échelles pendant cette croissance épitaxiale. La croissance des surfaces

hors équilibre, dans les conditions de l'EJM, sont généralement bien décrite par une équation de type-Lagevin linéaire [Lai 91, Dasgupta 96], et les modèles atomistiques [Das Sarma 91, Kim 94, Dasgupta 96] associés, forment ce qui est appelé la «classe d'universalité de l'EJM». En menant une étude de rugosité, nous allons déterminer les lois d'invariance d'échelles qui caractérisent les surfaces hors équilibre (en croissance). Nous nous appuyons sur des simulations numériques afin de calculer les exposants critiques, qui nous serviront par la suite dans l'analyse de la dynamique de la croissance.

2. Formalisme théorique des lois d'échelles

Nous venons d'évoquer l'importance de l'existence des lois d'échelles, définies à l'aide des exposants cinétiques dans les systèmes dynamiques. En outre, il s'avère que, pour une morphologie donnée, la connaissance des ces exposants révèle, en principe, la classe à laquelle appartient le modèle microscopique étudié. Ainsi, indépendamment de leurs origines physiques, les instabilités cinétiques peuvent être répertoriées dans des classes d'universalité [Krug 99, Pimpinelli 02] analogues à celles qui ont été établies pour les phénomènes critiques [Kadanoff 99]. Chaque forme d'instabilité serait alors caractérisée par des exposants d'échelle spécifiques.

Dans cette partie, nous allons présenter les outils théoriques qui permettent de calculer ces exposants d'échelles. Comme nous nous sommes intéressés à la morphologie des surfaces, la quantité mathématique qui décrit le mieux les caractéristiques de l'interface est la fonction d'évolution (spatio-temporelle) des hauteurs qui sera étudiée théoriquement et évaluée numériquement.

2.1. Fonctions de corrélation des hauteurs et exposants d'échelle

Considérons la fonction d'évolution des hauteurs d'une surface dans le temps (exprimé en nombre de monocouches), définie par :

$$h(\vec{r}, t) = h_{rug}(\vec{r}, t) - h_{ref}(\vec{r}, t),$$

où $h_{rug}(\vec{r}, t)$ est la hauteur de la surface rugueuse à l'instant t , et $h_{ref}(\vec{r}, t)$ est une surface de référence, qui peut être une surface idéale parfaitement plane, ou la surface moyenne. L'axe des hauteurs est celui de la direction de croissance, perpendiculaire au substrat. Les fluctuations de l'interface sont décrites par ce qu'on appelle l'**amplitude (quadratique moyenne) des fluctuations de l'interface**, ou plus brièvement **largeur de l'interface**, définie

comme étant la racine carrée de la valeur quadratique moyenne des écarts des hauteurs par rapport à la surface moyenne :

$$w(t) = \left\langle [h(t) - \langle h \rangle]^2 \right\rangle^{1/2} \quad (\text{III-1})$$

où $\langle \dots \rangle$ symbolise la moyenne spatiale.

Cette fonctionnelle de h donne une valeur moyenne liée à l'amplitude des fluctuations de hauteur de la surface. De ce fait, elle est généralement utilisée pour caractériser la rugosité de surface dans la direction de croissance. Cependant, pour se rendre compte des variations de hauteur dans le plan et/ou pour une étude approfondie de la rugosité, il est utile d'utiliser la **fonction de corrélation des hauteurs** :

$$G(\vec{R}, t) = \left\langle [h(\vec{r}, t) - h(\vec{r} + \vec{R}, t)]^2 \right\rangle, \quad (\text{III-2})$$

où R est la distance de corrélation, fixée par le calcul de la moyenne. De la même façon, on peut définir une fonction de corrélation de hauteur d'ordre q par :

$$G_q(\vec{R}, t) = \left\langle [h(\vec{r}, t) - h(\vec{r} + \vec{R}, t)]^q \right\rangle, \quad (\text{III-3})$$

Les règles de symétries nous enseignent que les propriétés d'échelles d'un système sont incluses dans la géométrie de celui-ci ; ainsi, les objets auto-similaires sont invariants par une transformation isotrope, alors que les objets auto-affines subissent une transformation anisotrope⁷ [Barabasi 95]. Rappelons qu'une surface est dite **auto-affine** si $\lambda^\alpha h(\vec{r}, t)$ et $h(\lambda\vec{r}, \lambda^z t)$ sont des descriptions du profil de la surface équivalentes d'un point de vue statistique (même propriétés morphologiques). Ici, λ est un facteur d'échelle, α et z sont des exposants réels indépendants. Si les moments d'ordre q de la fonction de corrélation des hauteurs n'ont pas le même exposant d'échelle, α (c-à-d si $\alpha = \alpha(q)$), les interfaces sont dites multi-affines².

Dans le cas d'une surface auto-affine, la largeur de l'interface, w (éq. III-1) obéit à l'**équation d'échelle** suivante [Barabasi 95] :

$$w(L, t) = L^\alpha f(t / L^z), \quad (\text{III-4})$$

⁷ Par exemple, un cercle de diamètre d est transformé en un cercle de diamètre bd dans le cas d'un changement d'échelle isotrope de facteur d'échelle b . Dans le cas d'une transformation anisotrope, les facteurs d'échelles diffèrent dans les deux directions, et le cercle est transformé en une ellipse (d'axes bd et $b'd$).

² La multiaffinité se traduit par l'existence d'une longueur d'échelle l_x pour laquelle les moments d'ordre q de la fonction de corrélation des hauteurs ont un exposant d'échelle α_q qui dépend de q pour $l < l_x$.

où t représente le temps, proportionnel à l'épaisseur (ou au nombre des monocouches) déposés pourvu que l'évaporation ou la croissance se fasse à vitesse constante, et L est une longueur caractéristique du système, par exemple la taille de la zone sur laquelle est effectué le calcul de la moyenne. La fonction d'échelle f a les propriétés suivantes :

$$f(x) \sim x^\beta \quad \text{pour } x \ll 1, \quad (\text{III-5})$$

$$\text{et} \quad f(x) \sim \text{const} \quad \text{pour } x \gg 1,$$

$$\text{où} \quad \beta = \alpha/z. \quad (\text{III-6})$$

En effet, la représentation graphique de l'évolution de la largeur de l'interface, montre qu'elle possède deux régimes : un régime de croissance en loi de puissance (linéaire dans un diagramme log-log), qui caractérise le début de l'évolution temporelle, et un régime de saturation qui caractérise le comportement de l'interface à temps long. La limite entre les deux régimes est définie par un temps caractéristique t_x qui varie en fonction de la taille du système :

$$t_x \sim L^z \quad (\text{III-7})$$

Pour un temps assez court, l'amplitude de l'interface varie comme :

$$w(L, t) \sim t^\beta \quad (t \ll t_x) \quad (\text{III-8})$$

Pour un temps assez long, w atteint une valeur constante w_{sat} qui varie en fonction de L :

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad (t \gg t_x) \quad (\text{III-9})$$

La transition entre les deux régimes à $t \approx t_x$ impose $z = \alpha / \beta$. Le nombre réel β est appelé **exposant de croissance** : il décrit la vitesse à laquelle se développe la rugosité et caractérise le comportement de la surface à court temps [Géza Ôdor 04]. L'exposant α est appelé **exposant de rugosité** : il est lié à la géométrie de la surface dans le plan et caractérise la rugosité de l'interface saturée. Par analogie avec les phénomènes critiques d'équilibre, ces exposants d'échelle ne dépendent pas des détails microscopiques du système.

La fonction de corrélation G , a une dépendance similaire à (III.4) :

$$G(\vec{R}, t) = t^{2\beta} g(R / \xi) \quad (\text{III-10})$$

où la fonction d'échelle g se comporte de la façon suivante :

$$\begin{aligned} g(x) &\sim x^{2\alpha} \quad \text{pour } x \ll 1, \\ g(x) &\sim 1 \quad \text{pour } x \gg 1. \end{aligned} \quad (\text{III-11})$$

Le comportement asymptotique de G s'écrit :

$$G \sim R^{2\alpha} \text{ pour } R \ll \xi \quad (\text{III-12})$$

$$G \sim t^{2\beta} \text{ pour } R \gg \xi \quad (\text{III-13})$$

où ξ est la **longueur de corrélation**. La combinaison des deux dernières équations donne :

$$\xi \sim t^{1/z} \quad (\text{III-14})$$

avec $z = \alpha / \beta$, l'**exposant dynamique**.

2.2. Quelques modèles décrivant la croissance cristalline

Comme nous venons de le voir, une quantité clé pour étudier la dynamique de la croissance cristalline est la fonction de corrélation des hauteurs $G(r,t)$, qui décrit l'évolution du profil de l'interface en fonction du temps de croissance. Tout le problème consiste donc à déterminer l'équation d'évolution de cette fonction. Il y a deux approches théoriques qui permettent d'atteindre cet objectif : la première est basée sur l'élaboration d'un modèle discret, tandis que la deuxième repose sur une équation continue.

- **Modèle discret** : dans cette approche, les règles de comportement des adatoms sont définies sur la base des processus physiques qui interviennent lors de la croissance : dépôt, diffusion, adsorption, désorption. Les indices critiques α et β sont obtenus à partir des simulations numériques. Pour cela, il suffit de calculer numériquement les fonctions de corrélation des hauteurs (éq. III-1, III-2) et formuler les lois d'échelles correspondantes (éq. III-12, III-13, III-14).

- **Modèle continu** : cette approche repose sur l'élaboration d'une équation continue décrivant le système. Plusieurs formes d'équations ont été proposées, basées sur une description macroscopique du mouvement et formulées sur la base d'arguments phénoménologiques et/ou de symétrie.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les principales équations qui existent dans la littérature et qui permettent de distinguer au moins quatre familles d'équations ou classes d'universalité de la croissance cristalline. Puis, après avoir décrit les simulations Monte Carlo, que nous avons réalisées, nous allons confronter nos résultats avec cette classification.

2.2.a. Equations de Langevin

De manière générale, la croissance est décrite par des **équations non linéaires** contenant des termes **stochastiques** (car les pas aléatoires des adatoms sont des processus stochastiques). En statistique, il est courant d'exprimer les problèmes sous une forme continue en utilisant les **équations de Langevin**⁸. Malgré leur subtilité mathématique, les équations de Langevin fournissent une description plutôt intuitive des systèmes physiques considérés. La forme la plus simple, ne tenant compte que du dépôt, s'écrit à une dimension :

$$\partial_t h(x,t) = \eta(x,t) \quad (\text{III-15})$$

où h est la fonction hauteur de la surface et η le bruit. Le bruit est un terme stochastique produisant le désordre et vérifiant la condition de non corrélation suivante :

$$\langle \eta(x_1, t_1) \cdot \eta(x_2, t_2) \rangle = C \delta(x_1 - x_2) \delta(t_1 - t_2) \quad (\text{III-16})$$

L'équation (III-16) est en fait la définition standard du « **bruit blanc** », dont la distribution a une forme gaussienne.

Le problème qui se pose réellement concerne la forme des autres termes qu'il faut ajouter au bruit (III-15) et qui sont censés décrire les mécanismes microscopiques de la croissance. En première approximation, et par analogie avec la description de Landau des phénomènes critiques [Landau 67], la vitesse de croissance $\partial h / \partial t$ peut être écrite comme une fonctionnelle de la hauteur $h(\vec{r}, t)$ et de ses dérivées, $\partial h / \partial x$; cette fonctionnelle est locale et analytique [Pimpinelli 98]. Parmi les solutions proposées, les plus célèbres sont connues sous les sigles un peu ésotériques de EW et KPZ. La première est une équation linéaire proposée en 1982 par Edwards et Wilkinson [EW 82] pour décrire la sédimentation de particules sous l'effet d'un champ gravitationnel. La deuxième a été proposée par Kardar, Parisi et Zhang [KPZ 86] en 1986, elle fait intervenir un terme non linéaire pour décrire les propriétés d'un modèle de croissance d'une tumeur, le modèle d'Eden (1961). Cette partie sera consacrée à présenter ces modèles ainsi que les tentatives que nous avons menées pour contribuer à élaborer une équation de Langevin décrivant la croissance par EJM.

2.2.b. Modèle d'Edwards-Wilkinson (EW)

Initialement, l'équation de EW a été introduite pour décrire la sédimentation de particules sous l'effet d'un champ gravitationnel (voir schéma du modèle Fig-III-2-a)

⁸ Une équation de Langevin est une équation différentielle stochastique, i.e., une équation différentielle contenant des quantités stochastiques-le bruit.

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \eta(\vec{r}, t) + \nu \bar{\nabla}^2 h. \quad (\text{EW}) \quad (\text{III-17})$$

Le terme qui contient le Laplacien décrit la relaxation des particules sous l'effet de la pesanteur, de sorte à minimiser la courbure de l'interface. Dans ce contexte, le coefficient ν est proportionnel à la tension interfaciale.

Dans le cas de la croissance cristalline, il faut introduire un terme supplémentaire qui tient compte de la diffusion de surface. Comme détaillé plus loin, ce terme doit être la divergence d'un courant de diffusion, à son tour proportionnel au gradient d'un potentiel chimique, dépendant de la courbure :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r}, t) = \eta(\vec{r}, t) + \nu \bar{\nabla}^2 h - K \bar{\nabla}^4 h, \quad (\text{III-18})$$

où ν et K sont des constantes réelles et positives. Le premier terme du membre de droite représente la partie stochastique de l'intensité du faisceau : la partie constante n'apparaît pas si l'on se pose dans un référentiel solide à l'interface moyenne. Le second et le troisième termes décrivent donc des processus de lissage de la surface, dont l'interprétation physique peut varier selon la situation considérée. Le terme proportionnel au Laplacien, dans le contexte de la croissance épitaxiale peut décrire la dynamique d'évaporation-condensation de la matière : alors, ν sera le produit de la tension de surface par la mobilité à l'interface [Krug 97]. L'équation (III-18) est linéaire et invariante par translation, elle est donc exactement soluble en introduisant la transformée de Fourier de $h(\vec{r}, t)$ [Pimpinelli 95]. On distingue plusieurs cas selon les poids relatifs des processus cinétiques mis en jeu. D'une manière générale, les solutions obtenues sont caractérisées par le comportement de leurs fonctions de corrélation (eq. III-16). Deux cas particulièrement importants sont à distinguer :

- $K=0$ ($\nu \neq 0$) : on retrouve l'équation d'EW (eq. III-17). Dans le cas d'une forte évaporation, on peut négliger K pour un temps assez long ou des distances suffisamment grandes. Il en résulte alors les formules asymptotiques suivantes :

$$G(\vec{R}) \sim \ln R, \quad (R < \xi(t)), \quad (\text{III-19})$$

$$G(\vec{R}) \sim \ln(\nu t), \quad (R > \xi(t)), \quad (\text{III-20})$$

avec $\xi(t) \approx \sqrt{\nu t}$. On voit que la rugosité est logarithmique ($\alpha = 0$) comme celle qu'on trouve à l'équilibre au-dessus de la transition rugueuse. Les exposants sont obtenus analytiquement et dépendent de la dimension de la surface en croissance. Dans un espace de dimension $d' = d+1$, où d est la dimension de la surface, si $d=2$, les exposants prennent les valeurs : $\alpha_{EW} = 0$ et $z_{EW} = 2$.

- $\nu = 0$ ($K \neq 0$) par exemple si la désorption est négligeable dans (III-18), on a comme dans la (III-12) :

$$G(\vec{R}) \sim R^{2\alpha}, \quad (R < \xi(t)), \quad (\text{III-21})$$

$$G(\vec{R}) \sim t^{2\alpha/z}, \quad (R > \xi(t)), \quad (\text{III-22})$$

avec $\xi(t) \sim t^{1/z}$. Les exposants sont donnés par [Wolf 90] :

$$\alpha = (4 - d)/2, \quad \beta = (4 - d)/8, \quad z = 4.$$

Pour finir, faisons quelques remarques :

- Les lois (III-21) et (III-22) rappellent les lois d'échelle (III-12) et (III-13) obtenues lors de l'étude de la rugosité d'une surface à l'équilibre au voisinage d'un point critique ; mais ici, le système se met de lui même dans un état auto-similaire : c'est la "criticalité auto-organisée" [Pimpinelli 95].
- Les formules (III-21) et (III-22) sont plus générales et leur validité n'est pas réduite au modèle linéaire (III-20).
- Par analogie avec les phénomènes critiques, on admet que la divergence logarithmique (eq. III-19 et III-20) correspond à la valeur $\alpha = 0$ (et $\beta = 0$), de telle sorte que (III-19) et (III-20) peuvent également s'écrire sous la forme (III-21) et (III-22).

Que se passe t'il si on ajoute un terme non linéaire ? Un exemple de ces équations est connu sous le nom du modèle KPZ.

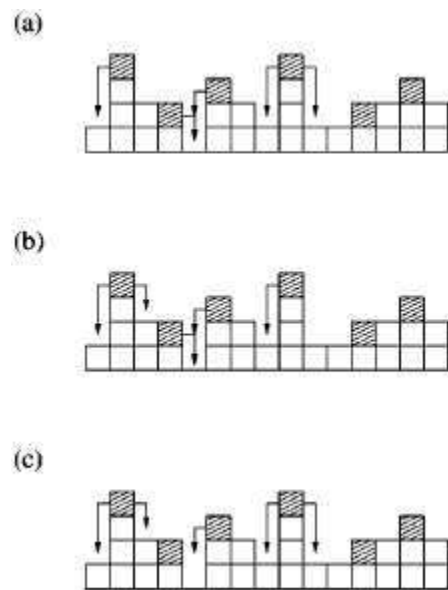


Fig.III-1- Représentation schématique de trois modèles de croissance : règles de diffusion en (1+1)D. Les flèches montrent les différents chemins de diffusion possibles. (a) modèle d'Edwards-Willkinson (EW), (b) modèle de Wolf-Villain (WV), (c) modèle de Das Sarma-Tamborenea (DT) [Shim 01]. Voir Tableau III-2 pour l'explication des lois de mécanismes de diffusions.

2.2.c. Modèle de Kardar, Parisi et Zhang (KPZ)

Ce modèle est présenté pour la première fois en 1961 par Kardar, Parisi et Zhang qui ont proposé une équation devant décrire la croissance d'une tumeur. Elle s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r}, t) = \eta(\vec{r}, t) + \nu \vec{\nabla}^2 h - \frac{\lambda}{2} (\vec{\nabla} h)^2 \quad (\text{KPZ}) \quad (\text{III-23})$$

Très peu des propriétés de l'équation (III-23) sont connues pour une interface bidimensionnelle, malgré les efforts analytiques et numériques qui lui ont été consacrés. Comme il n'existe pas de solution analytique pour les exposants en 2D, ces derniers sont connus uniquement par des simulations numériques : $\alpha_{KPZ} \approx 0.4$ et $\beta_{KPZ} \approx 0.25$.

L'équation KPZ présente un grand intérêt théorique, du fait qu'elle reste encore à ce jour un problème non résolu. Il faut noter aussi que cette équation ne permet pas de décrire les systèmes où il existe des règles de conservation comme c'est le cas en croissance par EJM (car le terme qui multiplie λ ne correspond pas à une divergence).

2.2.d. A la recherche d'un modèle de croissance par EJM

Dans l'étude de la croissance "idéale" par EJM [Lai 91], les processus microscopiques qu'il faut envisager consistent avant tout en le dépôt aléatoire des particules sur la surface de croissance ; leur diffusion se fait ensuite vers les sites qui assurent le nombre de coordination le plus élevé (crans et marches) où elles s'incorporent au cristal. Les modèles EJM sont basés sur deux hypothèses clé : l'absence effective de (i) désorption et (ii) création de lacunes ou de surplombs. L'hypothèse (i) implique que la dynamique de relaxation de la surface conserve la masse du matériau en croissance. Quant à (ii), elle translate la conservation de masse en une conservation de volume [Krug 93]. Par conséquent, les fluctuations de la surface à grande échelle peuvent être décrites par une équation continue satisfaisant la loi de conservation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) + \eta(\vec{r}, t), \quad (\text{III-24})$$

où $h(\vec{r}, t)$ est la hauteur de la surface, \vec{J} est la densité de courant perpendiculaire à l'axe de croissance (fonction des dérivées de h) et η un terme qui représente la partie stochastique du flux de dépôt, F , appelée bruit blanc et ayant une forme gaussienne, avec $\langle \eta \rangle = 0$.

La violation de l'une des hypothèses précédentes, introduit un terme proportionnel à $(\vec{\nabla} h)^2$ dans l'équation (III-24) et place le modèle dans la classe d'universalité KPZ [Krug 89]. La fonction de fluctuation des hauteurs h peut être déterminée en utilisant sa transformée de Fourier. La classe d'universalité d'un processus de croissance est caractérisée par des

exposants dynamiques. Ces exposants sont estimés par des calculs numériques, en déterminant la loi d'échelle de la largeur de l'interface définie par (III-1), ou par des calculs analytiques basés sur des arguments d'invariance d'échelle [Villain 91] et sur les techniques des groupes de renormalisation [Lai 91] en procédant par un développement du courant \vec{J} dans l'équation (III-24) en série du gradient de h ($\vec{\nabla}h, \vec{\nabla}^2h, \dots$). Par la suite, le problème principal consiste à préciser la forme du courant appropriée à la situation microscopique considérée. Dans le cadre de la théorie de Mullins pour la diffusion de surface [Mullins 59], le courant est dû à un gradient de potentiel chimique local $\mu(\vec{r}, t)$, qui est proportionnel à la courbure locale de l'interface, ($\vec{\nabla}^2h$). Ceci implique que : $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \sim \vec{\nabla}^2(\vec{\nabla}^2h)$ d'où l'équation de **Mullins-Herring (MH)** qui s'écrit :

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nu_4 \vec{\nabla}^4 h(\vec{r}, t) + \eta(\vec{r}, t), \quad (\text{III-25})$$

avec $\langle \eta(\vec{r}_1, t_1) \eta(\vec{r}_2, t_2) \rangle = C \delta^d(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(t_1 - t_2), \quad (\text{III-26})$

où d est la dimension de la surface et C est une constante reliée à l'intensité du bruit dont la distribution est de forme gaussienne. Les exposants dynamiques prédits par ce modèle sont,

comme on l'a vu : $\alpha = \frac{4-d}{2}$, $\beta = \frac{4-d}{8}$ et donc $z = \frac{\alpha}{\beta} = 4$. (III-27)

Le mérite principal des modèles EW et MH, être linéaires et donc solubles, est aussi leur principale limitation. Hors équilibre, des non linéarités apparaissent nécessairement. Par exemple [Villain 91, Lai 91], ont argumenté que la croissance doit être dominée par un courant de non équilibre, qui provient d'un potentiel chimique effectif de non équilibre de la forme : $\mu_{ne} \sim (\vec{\nabla}h)^2$. L'équation d'évolution qui tient compte de cet effet devient donc [Lai 91]:

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nu_4 \vec{\nabla}^4 h(\vec{r}, t) + \lambda_{22} \vec{\nabla}^2 [\vec{\nabla}h(\vec{r}, t)]^2 + \eta(\vec{r}, t) \quad (\text{III-28})$$

Cette équation décrit assez bien la croissance EJM à température haute et intermédiaire. Bien que non linéaire, l'équation (III-28) peut être analysée, avec les valeurs suivantes pour les exposants dynamiques :

$$\alpha = \frac{4-d}{3}, \quad z = \frac{8+d}{3} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\alpha}{z} = \frac{4-d}{8+d}, \quad \text{pour } d \leq 4. \quad (\text{III-29})$$

En particulier, si $d=2$:

$$\alpha = 2/3, \quad \beta = 1/5 \quad \text{et} \quad z = 10/3.$$

2.3. Classes d'universalité

En résumé, les nombreux travaux portant sur l'étude de la dynamique des surfaces et les lois d'échelle de la rugosité cinétique, ont révélé l'existence d'au moins, quatre classes d'universalité de surfaces décrites, dans la limite des grandes longueurs d'onde, par des équations continues et un ensemble d'exposants d'échelles [Krug 97, Constantin 04]. Ces classes sont résumées dans le tableau (III-1) ci-dessous, pour un espace de dimension (1+1) et (2+1).

| Equation | Exposants (α, β, z) | |
|---|----------------------------------|---|
| | (1+1)D | (2+1)D |
| 1) Equation du second ordre, linéaire d'Edwards-Wilkinson (EW) : $\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \eta(\vec{r}, t) + \nu_2 \bar{\nabla}^2 h(\vec{r}, t)$ | 1/2, 1/4, 2 | 0, 0, 2 |
| 2) Equation du second ordre, non-linéaire de Kardar-Parisi Zhang (KPZ) : $\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \eta(\vec{r}, t) + \nu_2 \bar{\nabla}^2 h(\vec{r}, t) - \lambda_2 [\bar{\nabla} h(\vec{r}, t)]^2$ | 1/2, 1/3, 3/2 | $\approx 0.4, \approx 0.24, \approx 1.67$ |
| 3) Equation d'ordre quatre, linéaire de Mullins-Herring (MH) : $\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \eta(\vec{r}, t) - \nu_4 \bar{\nabla}^4 h(\vec{r}, t)$ | 3/2, 3/8, 4 | 1, 1/4, 4 |
| 4) Equation d'ordre quatre, non linéaire d'EJM (MBE) : $\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \eta(\vec{r}, t) - \nu_4 \bar{\nabla}^4 h(\vec{r}, t) + \lambda_{22} \bar{\nabla}^2 [\bar{\nabla} h(\vec{r}, t)]^2$ | 1, 1/3, 3 | 2/3, 1/5, 10/3 |

Tableau III-1- Tableau récapitulatif des quatre classes d'universalité décrivant la dynamique d'échelle de la rugosité cinétique des surfaces dans la limite de grandes longueurs d'onde. ν_i, λ_i , sont des constantes et α l'exposant de rugosité, β l'exposant de croissance, $z = \alpha/\beta$ l'exposant dynamique [Barabási 95, Constantin 04].

Le concept des classes d'universalité et des exposants d'échelle a été largement utilisé dans la littérature pour analyser la cinétique de croissance et les fluctuations des surfaces. Le tableau suivant (III-2) liste quelques exemples de modèles atomistiques classifiés selon les classes d'universalité citées précédemment, sur la base des exposants d'échelle déduits à partir des simulations numériques.

| Nom du modèle | Mécanisme atomistique | Classe d'universalité |
|--|---|---|
| Modèle de Family (F) [Family86] | Diffusion vers le site de plus basse altitude | EW |
| Modèle de large courbure (LC) [Kim94] | Diffusion vers le site voisin où la courbure locale est la plus grande | MH (asymptotiquement) |
| Modèle de Wolf-Villain (WV) [WV 90] | Diffusion vers un site voisin qui assure le nombre maximum de liaisons | MBE (2+1) EW (1+1) |
| Modèle de Das Sarma-Tamborenea (DT) [DT 91] | Diffusion vers un site voisin qui fait croître le nombre de liaisons (pas nécessairement maximal) | MBE (1+1) EW (2+1) (asymptotiquement) |
| Modèle de Kim-Kosterlitz (KK) [KK 91] | Le dépôt est réalisé uniquement, si la relation suivante, entre le site d'incorporation j et les sites voisins k , est vérifiée : $ h(j) - h(k) \leq n$, n entier. Sinon, on choisit un nouveau site au hasard. | KPZ |
| Modèle de Kim-Park-Kim (KPK) [KPK 94] | Même que le modèle (KK), sauf que si la condition n'est pas satisfaite pour le site j , on cherche si elle est vérifiée pour les proches voisins de j avant de choisir un autre site au hasard. | MBE |

Tableau III-2- Exemples des modèles atomistiques de croissance et classes d'universalité correspondantes. Pour tous les modèles, le choix du site de dépôt et de l'atome qui va diffuser se fait d'une manière aléatoire.

La rugosité cinétique a été observée dans de nombreuses expériences de croissance cristalline [Kunkel 92, Orme 94, Ernst 94, Van Nostrand 95]. Le tableau suivant (III-3) montre quelques exemples de matériaux étudiés où on peut s'apercevoir de la variété de classes d'universalité auxquelles ils appartiennent en fonction des conditions de dépôts. Les exposants d'échelle sont généralement déterminés à l'aide de la fonction de corrélation des hauteurs et/ou de la largeur quadratique moyenne de l'interface (eq. III-1). Souvent, la taille des collines n'est pas uniforme et varie en fonction des paramètres du dépôt (température, flux, etc.) ainsi que de l'épaisseur de la couche déposée (ou du temps de dépôt). Pour cela, et afin d'obtenir des données les plus précises possibles, il faut faire souvent une moyenne

temporelle sur plusieurs échantillons en plus de la moyenne spatiale [Thürmer 95, Van Nostrand 95]. Les exposants dépendent de la température du dépôt [Stoldt 00], et varient de 0.5 à 1 pour α et de 0.2 à 0.8 pour β . Par la suite, on peut déterminer le rapport α/β et le comparer avec l'exposant dynamique z . Lorsque les données sont suffisantes, il est possible de classer ces résultats parmi les classes universelles qui ont été définies plus haut. Cependant, cela n'est pas toujours possible pour certains matériaux, par exemple pour le silicium (001) [Lee 96]. La valeur assez faible de z (1.4) indiquerait que ces surfaces tombent dans la classe d'universalité de l'équation KPZ. Toutefois, la valeur élevée d' α (0.85) indiquerait plutôt que ce système appartiendrait à la classe de l'équation de MH. On voit donc qu'une surface expérimentale n'est pas toujours directement classable de façon universelle.

| Matériaux | T(K) | α | β | $z=\alpha/\beta$ | Classe | Référence |
|-------------|---------|----------|----------|------------------|--------|-----------------|
| Si/Si(001) | 573 | 0.85 | 0.6 | 1.43 | KPZ-MH | Van Nostrand 95 |
| Si/Si(111) | 548 | 1 | 0.25 | 4 | MBE | Lee 96 |
| Ge/Ge(001) | 330-500 | 0.8 | 0.32 | 2.5 | MH | Ernst 94 |
| Cu/Cu(001) | 160-200 | 1 | 0.5-0.25 | 2-4 | MBE | Stoldt 00 |
| Ga/As | 673 | 0.87 | -- | -- | -- | Reinker 97 |
| Fe/Fe(001) | 27 | 0.79 | 0.22 | 3.57 | MBE-MH | López 99 |
| Pb/Cu(001) | 150 | 1 | 0.3 | 3.33 | MBE-MH | Palasantzas 94 |
| Ag/quartz | 300 | 0.82 | 0.29 | 2.82 | MH | Chevrier 91 |
| GaN/Si(111) | 1073 | 0.8-0.9 | 0.4-0.5 | 2-2.38 | MH-KPZ | Vézian 00 |

Tableau III-3- Résultats expérimentaux de la rugosité cinétique en croissance cristalline. Les valeurs des exposants critiques ont été rapportées pour tenter de déterminer les différentes classes "universelles" correspondantes à ces résultats.

3. Analyse des lois d'échelle

3.1. Super-rugosité, anomalies d'échelle

Dans le tableau expérimental précédent on peut remarquer que l'exposant de rugosité α est toujours inférieur à l'unité. Il n'est pas de même dans le tableau III-1 : par exemple, l'équation MH en $d = 1$ possède $\alpha = 3/2$. On parle dans ce cas de **super-rugosité** [López 96, López 99]. En fait, l'équation MH à 1D possède un comportement plutôt surprenant : la fonction de corrélation des hauteurs et l'amplitude des fluctuations de l'interface montrent deux exposants de rugosité différents : un exposant de rugosité local, $\alpha_{loc} \neq \beta z$, qui caractérise

le comportement de la fonction de corrélation comme dans la (III-21), et un exposant de rugosité global, $\alpha = \beta z$, qui apparaît dans la variation de w avec la taille du système (III-9). Lorsque $\alpha_{loc} \neq \alpha$, on parle de **comportement d'échelle anormal**, ou **anomalie d'échelle**. L'anomalie d'échelle provient du fait que, si $\alpha \geq 1$, un nouvel exposant dynamique indépendant de α et z intervient dans l'évolution du système [López 99] : cet exposant, qui apparaît par exemple dans la fonction de corrélation à temps courts,

$$G(x, t) \sim t^{2\kappa} x^{2\alpha_{loc}}, \quad (\text{III-30})$$

exprime la croissance de la pente locale de la surface au cours du temps. La pente locale étant : $\nabla h(x, t) \approx [h(x+a, t) - h(x, t)]/a$, où a est le paramètre de maille, la fonction de corrélation évaluée en $x = a$ mesure la croissance de ∇h :

$$G(a, t) \sim [\nabla h(x, t)]^2 \sim t^{2\kappa}. \quad (\text{III-31})$$

En d'autres termes, la fonction de corrélation des hauteurs obéit à une loi d'échelle anormale :

$$G(x, t) = t^{2\beta} g_A(x/t^{1/z}), \quad (\text{III-32})$$

avec la fonction d'échelle anormale :

$$g_A(u) \sim u^{2\alpha_{loc}} \text{ pour } u \ll 1. \quad (\text{III-33})$$

De (III-31) et (III-32) on trouve :

$$G(x, t) \sim t^{2(\beta - \alpha_{loc}/z)} x^{2\alpha_{loc}} \text{ pour } x \ll t^{1/z}. \quad (\text{III-34})$$

En résumant : l'anomalie d'échelle apparaît car, en plus de la longueur de corrélation, ξ , la surface en croissance possède une deuxième longueur caractéristique associée à la pente locale moyenne $\langle m^2 \rangle^{1/2}$ où $\vec{m} = \vec{\nabla} h$. Le comportement (III-31) peut être constaté sur la figure (III-8), où l'on voit que $G(x, t)$ en $x=a(=1$ dans nos unités) est une fonction du temps (contrairement au cas d'une surface auto-affine, où $G(x=1, t)$ est indépendant de t (Fig.III.3.a)). En utilisant (III-30) et (III-34) on obtient finalement la relation d'échelle suivante :

$$\kappa = (\alpha - \alpha_{loc})/z. \quad (\text{III-35})$$

Cet exposant d'échelle caractérise donc la différence entre la vitesse de développement de la rugosité à petite échelle et celle qui se développe à grande échelle. Pour une surface auto-affine, nous avons évidemment : $\alpha_{loc} = \alpha$, d'où $\kappa = 0$.

A partir d'ici, on distinguera donc la **rugosité locale**, α_{loc} , de la **rugosité globale** définie par : $\alpha = \beta z$. Dans le cas où $\alpha \neq \alpha_{loc}$, on parlera d'**anomalie d'échelle**. A noter qu'anomalie d'échelle n'est pas synonyme de **super-rugosité** ($\alpha \geq 1$). En fait, l'anomalie d'échelle peut aussi exister si $\alpha < 1$. Ces deux phénomènes peuvent donc apparaître indépendamment l'un de l'autre [Krug 94].

L'anomalie d'échelle a été observée dans de nombreux modèles de croissance théoriques. En particulier, dans les modèles de (WV), (DT) et (KD) (voir tableau II-2). En effet, les solutions de l'équation linéaire de l'équation Lai-Das Sarma-Villain (LDV), qui rappelons-le s'écrit :

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = \eta(\vec{r}, t) - \nu_4 \vec{\nabla}^4 h(\vec{r}, t) + \lambda_{22} \vec{\nabla}^2 [\vec{\nabla} h(\vec{r}, t)]^2 \quad (\text{LDV}), \quad (\text{III-36})$$

sont connues pour manifester à la fois, la super-rugosité et l'anomalie d'échelle à 1D, l'équation (III-36) elle même ne l'est plus. En outre, Das Sarma et ces coauteurs ont montré que les solutions de l'équation (III-36) sont stables uniquement lorsque le coefficient λ_{22} du terme non linéaire est suffisamment petit. D'autre part, lorsque ce coefficient dépasse une valeur critique ($\lambda_{22} > 0.2$), la version discrète de cette équation devient instable [Dasgupta 96], mais, il s'avère que cette instabilité est d'origine numérique (due à la discrétisation de l'équation LDV). L'instabilité numérique peut être supprimée en introduisant un terme non linéaire d'ordre supérieur. Cependant, le modèle (KD) ainsi que la forme contrôlée de l'équation (LDV) sont caractérisés par une instabilité non linéaire intrinsèque, avec anomalie d'échelle [Dasgupta 96]. Les exposants critiques correspondant au régime instable sont :

$$\alpha \approx 1.36, \beta \approx 0.355, z \approx 3.8, \kappa \approx 0.17, \alpha_{loc} \approx 0.66.$$

A ce jour, il n'y a pas de solution analytique exacte pour ces exposants, et des calculs faits par López [López 99] à 1D, ne sont pas en accord avec les résultats des simulations. Le point délicat est la valeur d' α_{loc} inférieure à 1. En effet, on peut montrer que toute expression locale du bruit amène invariablement à $\alpha_{loc} = 1$. Des calculs non publiés de Pimpinelli pour l'équation non linéaire suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(x, t) = (-1)^{m+1} \nu \frac{\partial^{2m}}{\partial x^{2m}} h(x, t) + \eta(x, h(x, t)), \quad (\text{III-37})$$

donnent effectivement des exposants de la forme : $\alpha = 2m/3, \beta = 1/3, z = 2m, \kappa = 2(m-1)/3, \alpha_{loc} = 2/3$. Pour $m = 2$ on retrouve approximativement les exposants numériques. Le

problème est évidemment de justifier la forme non linéaire du bruit. Sans rentrer dans les détails, l'idée est de s'appuyer sur une analogie avec la propagation d'une interface dans un milieu désordonné : si le désordre est gelé spatialement, le terme de bruit qui en résulte dépend de t implicitement à travers la position de l'interface : $\eta = \eta(x, h(x, t))$. Dans la (III-37) le désordre est supposé être provoqué par la dynamique de croissance elle-même, notamment par l'instabilité qui se développe au cours du temps. L'hypothèse est alors que le bruit dépende de x implicitement, à travers la position de l'interface : $\eta = \eta(h(x, t), t)$.

Une autre généralisation qui s'impose consiste à considérer une forme du bruit qui contient des corrélations dans l'espace et dans le temps. Récemment, Pang [Pang 04] a étudié la super-rugosité (à 1D) avec l'équation linéaire suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(x, t) = (-1)^{m+1} \nu \frac{\partial^{2m}}{\partial x^{2m}} h(x, t) + \eta(x, t), \quad (\text{Pang}) \quad (\text{III-38})$$

qui contient un bruit de distribution gaussienne, de moyenne égale à zéro $\langle \eta(x, t) \rangle = 0$ et caractérisé par une corrélation qui décroît suivant une loi de puissance :

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = D |x - x'|^{2\rho-1} |t - t'|^{2\theta-1}, \quad (\text{III-39})$$

avec $0 \leq \rho, \theta < 1/2$.

Notons que pour $m=1$ et $m=2$ et un bruit blanc (gaussien), les équations (III-38) et (III-39) décrivent, respectivement l'équation d'Edwards-Wilkinson (EW) et de Wolf-Villain (WV). Le processus de croissance interfaciale décrit par les équations (III-38) et (III-39) montre un phénomène de super-rugosité qui fait apparaître une anomalie d'échelle. Pang a montré que les exposants critiques de ces lois d'échelle sont donnés par les expressions analytiques suivantes :

$$\alpha = \phi + (2m - 1)/2, \quad z = 2m, \quad \text{et} \quad \kappa = (\alpha - 1)/z, \quad \text{avec} \quad \phi = 2m\theta + \rho, \quad (\text{III-40})$$

Remarquons que z ne dépend pas de la forme du bruit donné par (III-39), et que la rugosité locale est $\alpha_{loc} = 1$ dans le modèle de Pang.

L'expression de l'exposant de rugosité α donnée par (III-40) est très intéressante, car elle montre que cet exposant est déterminé par la vitesse à laquelle la corrélation du bruit décroît.

Au-delà du résultat numérique, il est important de comprendre l'origine physique des corrélations. Sur la base de nos simulations Monte Carlo de croissance d'une surface vicinale instable (voir plus loin), nous allons proposer un modèle phénoménologique pour ces

corrélations. En fait, nous allons interpréter la corrélation spatio-temporelle du bruit comme un phénomène induit par l'instabilité elle-même et par le transport de matière.

3.2. Interfaces multifractales et multiscaling

Un autre comportement qui peut se manifester lorsque l'on analyse les lois d'échelle d'une interface est le multiscaling. En effet, la caractérisation de la rugosité d'une interface, ou d'une surface, par le biais de la fonction de corrélation est équivalente à sa caractérisation en tant que propriété d'un objet fractal. L'exposant de rugosité est appelé **exposant de Hurst** en géométrie fractale. Un objet **multifractal** est caractérisé par un spectre d'exposants, $f(\omega)$, qui décrit les propriétés globales d'invariance d'échelle de l'objet. Pour déterminer ce spectre, on étudie le comportement local des fonctions de corrélation généralisées G_q (III-3). Si l'exposant de rugosité dépend de q [Krug94, Das Sarma96] de telle sorte qu'on a le comportement asymptotique suivant :

$$G_q(x, t) \sim x^{\alpha_q}, \quad x \ll t^{1/z}, \quad (\text{III-41})$$

on parle alors de **multiscaling**. Le spectre se déduit alors d'une transformation de Legendre, $\alpha_q = \min_{\omega} [\omega q - f(\omega)]$. (III-42)

Le multiscaling a été observé dans plusieurs modèles et systèmes physiques. D'intérêt particulier pour nous sont les résultats de Shim et Landau [Shim 01] qui ont calculé toutes les fonctions de corrélations pour un modèle de croissance analogue au nôtre (voir plus loin) par Monte Carlo. Leurs résultats montrent que le multiscaling est un phénomène lié à la présence d'une distribution non-gaussienne des fluctuations de hauteur de la surface, probablement à cause d'une instabilité intrinsèque semblable à celle décrite par Dasgupta et al. [Dasgupta 96]. Cette tendance disparaît à haute température et la surface devient auto-affine, avec des exposants en accord avec l'équation LDV à 2D.

3.4. Croissance instable et rugosité cinétique

Un article fondateur de Villain [Villain 91] a ouvert la route à la compréhension des instabilités de croissance. Des expériences de microscopie ayant montré que les atomes peuvent éprouver des difficultés à descendre un bord de marche (effet Ehrlich-Schwoebel (ES)), Villain a émis l'hypothèse que ces difficultés peuvent générer un courant de diffusion sur la surface de croissance, \vec{J}_{ne} . Ce courant serait proportionnel à la densité locale de marches, et donc au gradient de h (c'est-à-dire, à l'inclinaison locale de la surface.) Cela

entraîne une rupture de la symétrie de réflexion dans la direction de l'inclinaison, et par conséquent induit une préférence pour les atomes à migrer soit vers le haut de la surface, soit vers le bas. Si l'on pose : $\vec{J}(\vec{\nabla}h) = j(m)\vec{e}$, $\vec{\nabla}h = m\vec{e}$ et $|\vec{e}|=1$ où m est la pente (proportionnelle à l'inverse de la largeur moyenne des terrasses), alors un développement limité du courant j en fonction de m donne :

$$j(m) = j(0) + j'(0)m + \frac{1}{2!}j''(0)m^2 + \frac{1}{3!}j'''(0)m^3 + \dots \quad (\text{III-43})$$

Des arguments de symétrie entraînent l'annulation de certains des termes de ce développement. D'une part, si nous considérons que la hauteur de la surface est mesurée par rapport à un plan cristallin de haute symétrie, on a : $j(0) = 0$. D'autre part, les termes d'ordre pair sont exclus car le courant brise la symétrie $x \rightarrow -x$ de l'interface. Donc, d'une manière générale, le courant de non équilibre peut s'écrire sous la forme générique suivante [Krug 99] :

$$\vec{J}_{neq} = f(m^2, m^4, \dots)m\vec{e}, \quad (\text{III-44})$$

où f est une fonction qui dépend essentiellement du mécanisme microscopique de croissance. Une forme du courant de non équilibre, qui tient compte de l'inclinaison de la surface, a été proposée par Johnson pour décrire l'instabilité des pyramides qui se développent sur une surface de haute symétrie [Johnson 94] :

$$\vec{J}_{neq} \sim \frac{\vec{\nabla}h}{1 + (l_d m)^2}, \quad (\text{III-45})$$

avec $m = |\vec{\nabla}h|$ et l_d la longueur de diffusion des atomes sur les terrasses. Un argument qualitatif, qui n'est valable que pour des pyramides de faible inclinaison, permet d'apprécier la signification de cette expression. Un développement limité de (III-45) nous donne :

$$\vec{J}_{neq} \sim \vec{\nabla}h - 2(l_d m_0)^2 \vec{\nabla}h. \quad (\text{III-46})$$

Nous remarquons que le courant (III-46) est la somme de deux composantes de signes opposés : le premier terme est un courant déstabilisant, alors que le deuxième est stabilisant. Le poids relatif de ce dernier dépend de l'inclinaison locale de la surface, c'est à dire de la pente moyenne m_0 des pyramides. Si la longueur de diffusion est supérieure à la largeur moyenne des terrasses des pyramides ($l_d \gg l = 1/m_0$), le courant est dominé par le terme stabilisant, il y a peu de nucléation car les atomes sont aisément capturés par les bords des îlots, et les pyramides sont inhibées. Si au contraire, $l_d \ll l = 1/m_0$, le terme stabilisant est

négligeable et l'on se retrouve dans le régime de croissance instable : la nucléation domine, et les pyramides pullulent. On peut déterminer l'effet de ce courant sur les exposants critiques en considérant l'équation :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{neq} - K\vec{\nabla}^4 h + \eta. \quad (\text{III-47})$$

Le terme de lissage par diffusion de surface (proportionnel à K) a été ajouté pour stabiliser la surface à courte distance. L'exposant de rugosité α est constant et égal à 1 et, suivant le poids du terme déstabilisant, l'exposant dynamique β varie de $1/2$ ($l_d m \gg 1$) à $1/4$ ($l_d m \ll 1$) [Golubović 97]. Pour $\beta = 1/4$, la morphologie est caractérisée par des larges pyramides à pente constante dont la taille varie en $t^{1/4}$ [Siegert 94]. Des études plus récentes [Das Sarma 00] ont montré que l'apparition des pyramides n'est pas nécessairement liée à la présence d'une instabilité due à une barrière de Ehrlich-Schwoebel (polarisation du courant de diffusion). D'autres phénomènes microscopiques de surface, dont par exemple la diffusion des atomes le long d'un bord de marche, peuvent engendrer un arrangement des pyramides [voir Krug 05].

Nous venons de discuter la croissance instable d'une surface de haute symétrie. Dans le cas d'une surface vicinale, une autre instabilité est en compétition avec la formation de pyramides : le **méandrage**. Une surface instable vis-à-vis du méandrage, avec des méandres séparés par des canaux orientés dans la direction perpendiculaire aux marches, est montrée en Fig.III-5. Cette instabilité a été prédite initialement par Bales & Zangwill (Bales 91). C'est une instabilité contrôlée par la diffusion de surface : lorsqu'une marche fluctue pendant la croissance, les parties saillantes capturent plus d'atomes que les parties creuses, à cause de la barrière ES qui défavorise la capture d'atomes en provenance de la terrasse amont. Cette instabilité a été extensivement étudiée par Misbah et collaborateurs à Grenoble [Pierre-Louis 98, Ihle 98, Gillet 00], ainsi que par Uwaha et collaborateurs à Nagoya (Japon) [Sato 99]. Ces études ont cependant été focalisées sur l'amplitude des fluctuations d'une marche, plutôt que sur la largeur de la surface vicinale dans sa globalité. C'est cette dernière qui sera analysée dans la suite par simulations Monte Carlo cinétiques.

4. Simulations numériques par Monte Carlo cinétique

4.1. Calcul des exposants d'échelle par des simulations MC

Dans le cas d'une surface auto-affine, le comportement de la fonction de corrélation, $G(r,t)$, est représenté (en échelle log-log) à la figure (III-3-a) ; les courbes sont tracées pour différents temps de dépôt. L'exposant de rugosité α est obtenu par calcul de la pente de la partie linéaire qui caractérise l'évolution de la fonction de corrélation sur une distance inférieure à la distance caractéristique, ou longueur de corrélation, ξ (indiquée sur la courbe par une flèche). L'exposant de croissance β est déterminé soit à partir du comportement asymptotique de G par l'équation (III-13), soit à partir du calcul de la largeur de l'interface et par un ajustement avec une fonction du type (III-8) (voir Fig.III-3-b). Quant à l'exposant dynamique z , il est déterminé en traçant la variation de la longueur de corrélation ξ en fonction du temps et en utilisant un ajustement avec une fonction du type (III-14) (voir Fig.III-3-c). Nous pouvons évidemment vérifier que si on divise la distance x (exprimé en nombre de sites atomiques) par $t^{1/z}$ et la fonction de corrélation par $t^{2\beta}$ on obtient une courbe unique (Fig.III-3-d) décrite par la fonction d'échelle, g , qui vérifie bien les lois d'échelle définies par l'équation (III-11). La saturation de la fonction de corrélation, et par conséquent l'existence d'une longueur de corrélation, indique que les différents sites de la surface ne sont pas complètement indépendants mais dépendent des hauteurs des sites voisins. Le fait que le temps de saturation, t_x , et la largeur de saturation de l'interface, w_{sat} , croissent avec la dimension du système, laisse penser que le phénomène de saturation constitue un effet de dimension finie [Barabási 95]. L'origine microscopique de ces corrélations n'est pas facile à expliquer, mais on admet que le modèle de croissance joue un rôle essentiel [Barabási 95]. Par exemple, la nature corrélée de l'interface est très probablement à l'origine du phénomène de saturation dans le modèle de croissance balistique (BD : Ballistic deposition). Cependant, puisqu'il n'y a pas de corrélation dans le modèle de dépôt aléatoire (RD : Random deposition), la longueur de corrélation est toujours égale à zéro, l'interface ne sature pas et l'exposant de rugosité n'est pas défini tandis que $\beta = 1/2$; et puisque les sites ne sont pas corrélés, l'interface n'est pas auto-affine. Par la suite, quelques exemples de ces modèles seront présentés pour comparaison. Néanmoins, peu importe le modèle utilisé, le régime de croissance intervient forcément dans les valeurs prises par ces exposants d'échelles. Ainsi,

dans notre modèle de simulation qui rappelons le, est basé sur le modèle SOS et qui nous a permis d'obtenir les courbes de la figure (Fig.III-3) déduites à partir de l'image de la surface (Fig.III-2), il faut noter que les conditions de croissance ont été choisies de façon à obtenir une surface 'stable' vis-à-vis des instabilités morphologiques comme on peut le voir sur l'image de l'interface. C'est-à-dire que les paramètres de la simulation sont ajustés de telle sorte qu'on soit situé dans le régime de croissance par écoulement des marches ou "step-flow"⁹, correspondant au régime des hautes températures et relativement faible flux ($T=700$ K, $F=0.1$ ML/s). Par conséquent, à cette température de croissance, il n'y a pas de rugosité cinétique ; seule intervient la rugosité des bords de marche qui est due à la création et l'annihilation des crans. L'étude de la rugosité montre que cette surface est auto-affine: caractérisée par des lois d'échelle décrites par les équations (III-12-13-14), avec des exposants: l'exposant de rugosité $\alpha = 0.43$, l'exposant de croissance $\beta = 0.11$, et l'exposant dynamique $z \approx 4$.

Si on regarde le tableau III-3, on remarque que la loi d'échelle qu'on vient de décrire constitue en réalité une classe de surfaces (surface auto-affine) rarement rencontré dans les systèmes physiques.

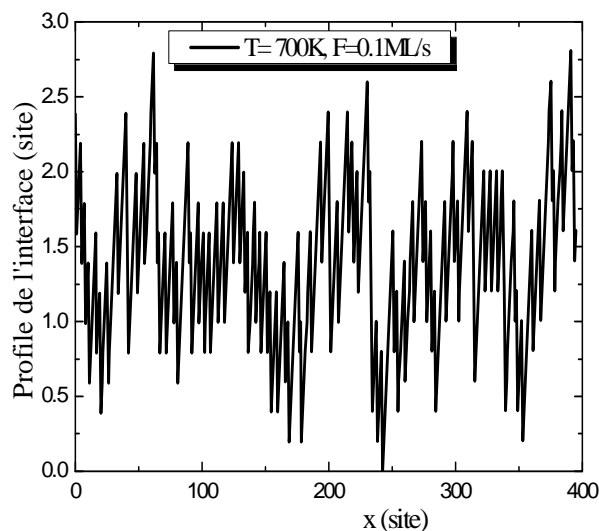
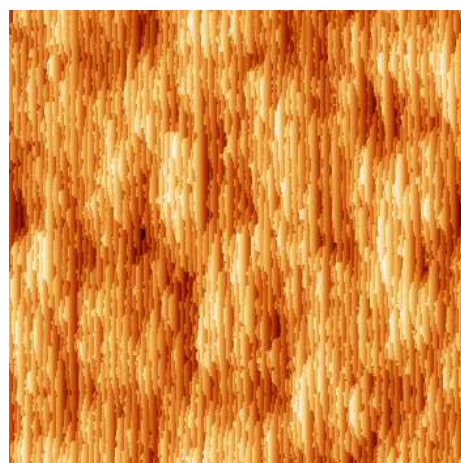


Fig.III-2- Exemple de simulation Monte Carlo de la croissance épitaxiale : image d'une surface auto-affine obtenue après dépôt de 1000 ML.

Paramètres de simulation: 400×400 , $L=5$, $T=700$ K, $F=0.1$ ML, $E_d=1.0$ eV, $E_a=0.3$ eV.

⁹ Nous allons voir que, dans un autre régime de croissance, les lois d'échelles ne seront plus les mêmes.

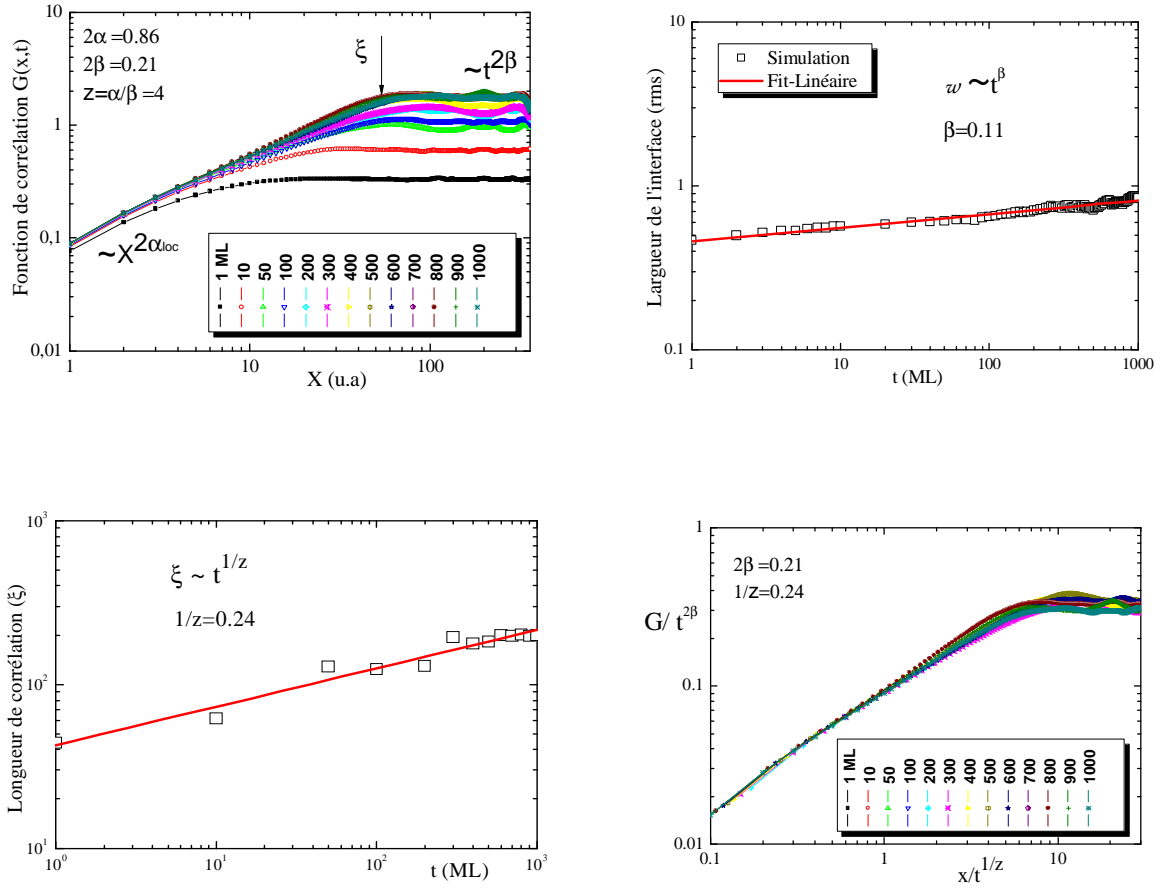


Fig.III-3- Simulations numériques des fonctions d'échelle : méthodes graphiques permettant de déterminer les exposants d'échelles. (a) Fonction de corrélation des hauteurs $G(x,t)$ dans la direction x (exprimé en sites atomiques (s.a)) parallèle aux marches pour différentes épaisseurs (ou temps de dépôt exprimé en nombre de monocouches (ML)). La longueur de corrélation ξ ainsi que les valeurs des exposants critiques sont également montrés. (b) Largeur de l'interface, w . (c) Longueur de corrélation, ξ . (d) Courbe unique de la fonction g (éq. 11). Ces figures sont déduites à partir des données de la figure (III-2). Paramètres de simulations: 400×400 , $L=5$, $T=700$ K, $F=0.1$ ML, $E_d=1.0$ eV, $E_a=0.3$ eV.

4.1.a. Rugosité et diffusion de surface

Avant d'étudier les instabilités de méandrage, nous allons nous consacrer à l'analyse de la croissance épitaxiale par step-flow dans un modèle où aucune barrière ne fait obstacle à la diffusion à travers les marches. Dans cette étude, nous fixons tous les paramètres du système comme suit : $F = 1$ MC/s, $E_d = 1$ eV, $E_a = 0.3$ eV. La barrière ES est nulle. Nous faisons ensuite varier la température du substrat.

Le tableau ci-dessous (III.4) montre l'évolution des exposants critiques, calculés à partir de l'étude des lois d'échelles en fonction de la température. Nous observons trois

régimes distincts. A haute température ($T > 600$ K), la surface est multi-affine, caractérisée par un exposant local de rugosité, α_{loc} , dépendant de q , et d'un exposant, $\kappa = (\alpha - \alpha_{loc})/z \approx 0$, ce qui implique que toute anomalie d'invariance d'échelle est au plus logarithmique. Les exposants calculés à $T = 600$ K coïncident avec ceux attendus sur la base de l'équation LDV ($\alpha = 2/3, \beta = 1/5, z = 10/3$.) Ils sont également très proches de ceux obtenus par Shim et Landau ($\alpha = 0.7, \beta = 0.2, z = 3.4$) [Shim 01] pour un modèle de croissance par EJM à (2+1)D mais pour une température plus élevée ($T = 800$ K) que la nôtre. Pour $T > 600$ K la diffusion de surface agit sur une échelle de longueur grande par rapport à la taille du système dans nos simulations. Les effets de taille finie rendent les exposants observés inférieurs à ceux de l'équation LDV.

A très basse T ($T < 375$ K), la diffusion de surface devient inefficace devant le bruit du dépôt, et la rugosité cinétique évolue vers celle caractéristique d'un dépôt balistique : $\beta = 1/2$, $\alpha = z = \infty$. A toute température intermédiaire on observe un cross-over entre ces deux régimes.

| T (K) | 300 | 350 | 375 | 400 | 450 | 500K | 600 | 700 |
|--------------------------|-------|------|-------|------|------|------|------|--------|
| α_{loc} | 0.00 | 0.06 | 0.2 | 0.28 | 0.31 | 0.39 | 0.44 | 0.44 |
| β | 0.493 | 0.46 | 0.4 | 0.30 | 0.28 | 0.22 | 0.20 | 0.12 |
| $1/z$ | - | - | 0.065 | 0.15 | 0.17 | 0.21 | 0.28 | 0.29 |
| $\alpha/\beta z$ | - | - | 6.15 | 2.00 | 1.64 | 1.05 | 0.71 | 0.43 |
| $\beta - \alpha_{loc}/z$ | 0.493 | - | 0.38 | 0.26 | 0.22 | 0.12 | 0.06 | -0.002 |
| κ | 0.45 | 0.43 | 0.38 | 0.24 | 0.15 | 0.14 | 0.03 | 0.01 |

Tableau III-4 : Résultats numériques de simulations Monte Carlo des exposants critiques en fonction de la température de croissance T .

Qualitativement, la surface manifeste une morphologie assez lisse pour $T > 600$ K, avec des bords de marches rugueuses mais la structure en marches est assez bien visible sur la figure (III-4-a-b). A plus basse température, la surface est très rugueuse, car la formation des germes et des îlots est très favorisée quand l'activation thermique baisse (Fig.III-4-c-d).

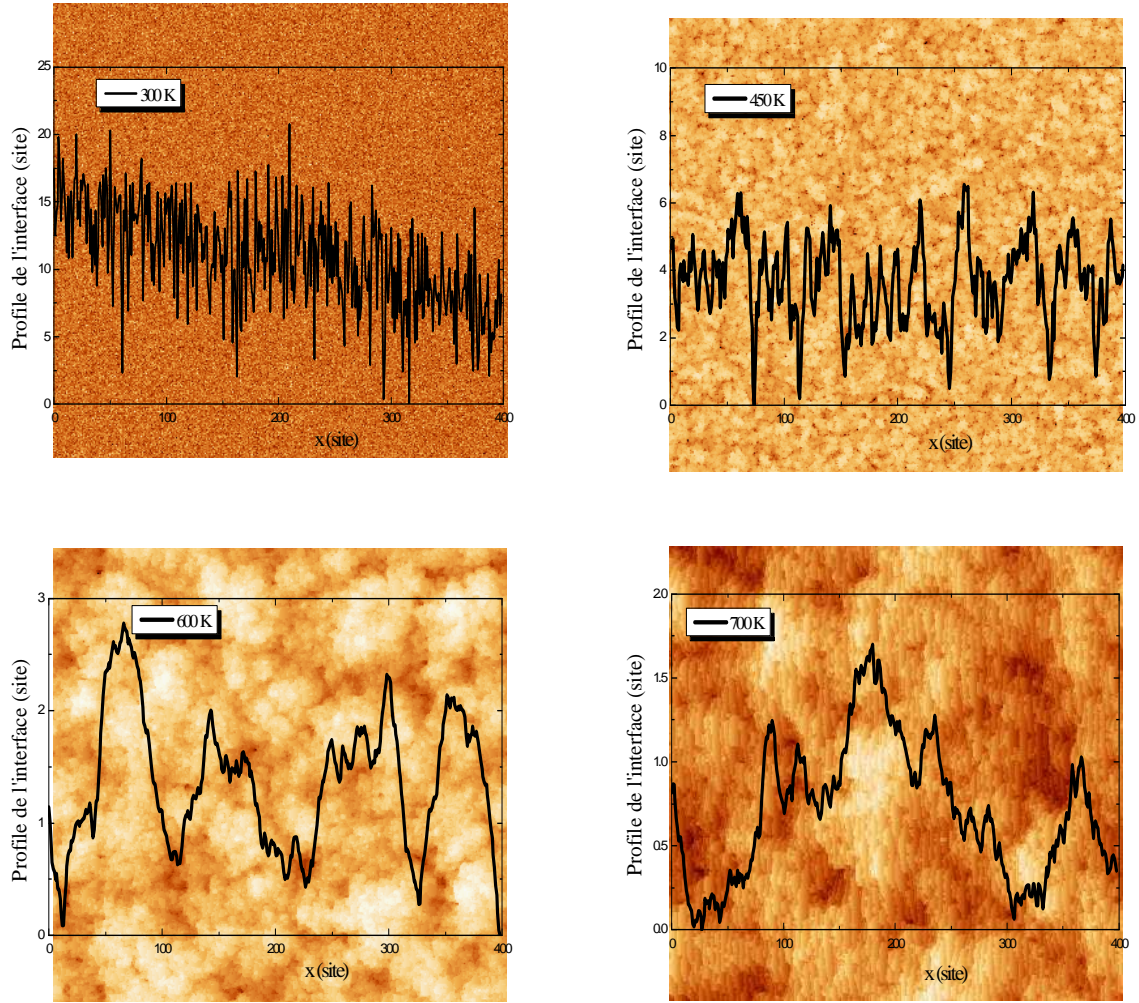


Fig.III-4 Evolution de la rugosité de l'interface en fonction de la température de croissance. Images des surfaces vicinales obtenues par simulations Monte Carlo après un dépôt de 1000 ML et un flux de 1ML/s. En dessus, sont tracés les profils de l'interface correspondant. La surface initiale est une vicinale de dimension 400x400, de largeur de terrasses $L=5$. Un seul paramètre varie : la température : (a) $T=300$ K ; (b) $T=450$ K ; (c) $T=600$ K ; (d) $T=700$ K.

Nos surfaces ne sont pas cependant auto-affines : elles montrent en effet un comportement multi-affine, avec des exposants α_q qui varient en fonction de la température de dépôt, les autres paramètres étant fixes.

Cette variation des exposants α_q est montrée en Fig.III-5-b. Les exposants sont listés dans le tableau III-5. On remarquera qu'en fonction de q , α_q varie comme :

$$\alpha_q = \alpha_1(T)/q^{1/2} \quad \text{pour } 375 \text{ K} < T < 600 \text{ K}, \quad (\text{III-48})$$

$$\text{tandis que} \quad \alpha_q = \alpha_1(T)/q \quad \text{à haute température } (T > 600\text{K}). \quad (\text{III-48bis})$$

Ces comportements sont pour le moment inexpliqués. Par ailleurs, on peut noter que Shim et Landau [Shim 01] ont observé un comportement multi-affine à basse T , mais qui devient

simplement auto-affine pour $T > 800\text{K}$, avec des exposants dynamiques qui indiquent que la diffusion de surface devient prépondérante sur les non linéarités.

| q | $T=300$ | 350 | 375 | 400 | 450 | 500 | 600 | 700 | 750 |
|-----|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 0 | 0,072 | 0,259 | 0,378 | 0,439 | 0,541 | 0,75 | 0,869 | 0,897 |
| 2 | 0 | 0,062 | 0,199 | 0,279 | 0,316 | 0,410 | 0,462 | 0,443 | 0,451 |
| 3 | 0 | 0,056 | 0,166 | 0,221 | 0,248 | 0,333 | 0,396 | 0,307 | 0,305 |
| 4 | 0 | 0,053 | 0,145 | 0,184 | 0,208 | 0,277 | 0,359 | 0,245 | 0,234 |
| 5 | 0 | 0,051 | 0,132 | 0,159 | 0,182 | 0,236 | 0,318 | 0,218 | 0,195 |

Tableau III-5 : Résultats numériques de simulations Monte Carlo des exposants critiques α_q en fonction de la température de croissance T . Les autres paramètres sont les mêmes que pour le tableau III-4.

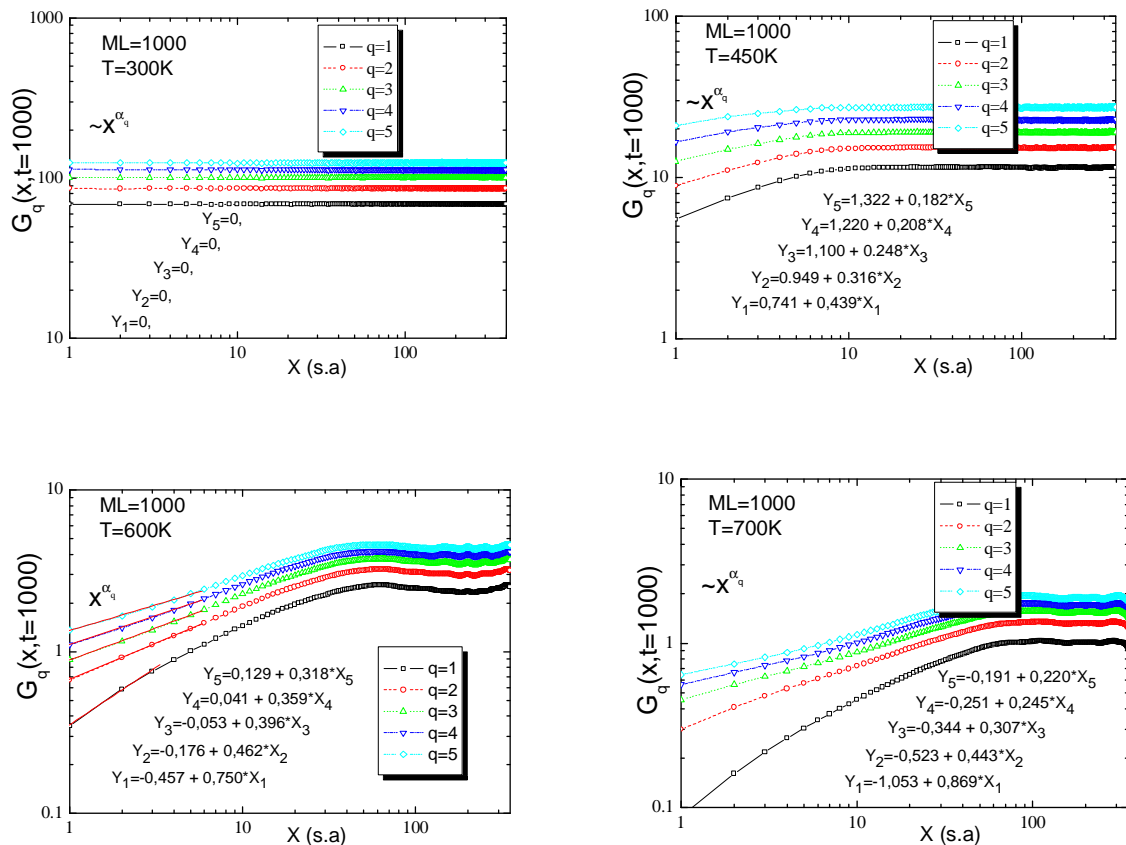


Fig.III-5-a- Multiscaling: les cinq premiers moments d'ordre q de la fonction de corrélation des hauteurs pour les températures $T=300\text{K}$, $T=450\text{K}$, $T=600\text{K}$ et $T=700\text{K}$. Les autres paramètres sont les mêmes que celles de la Fig.III-4. L'épaisseur de la couche déposée est 1000 ML.

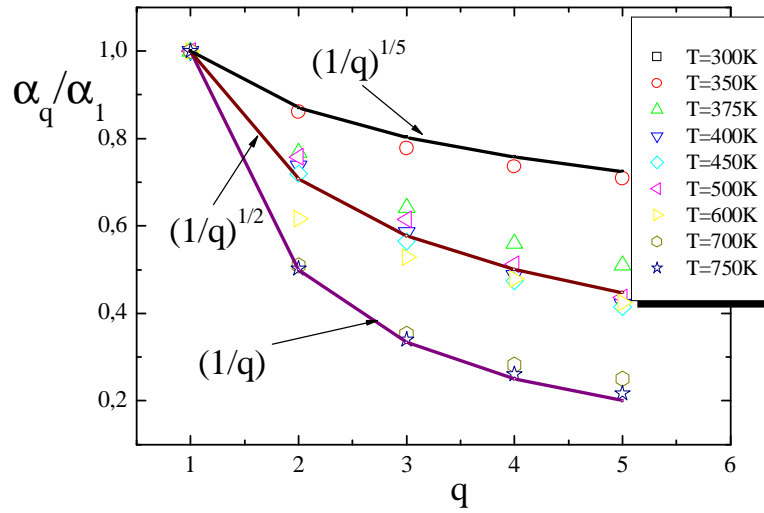


Fig.III-5-b- Multiscaling : Evolution de l'exposant de rugosité d'ordre q , $\alpha(q)$, pour des températures variants entre 300 K et 750 K. L'épaisseur de la couche déposée est 1000 ML.

En résumé, nous avons vu, d'une part, que l'équation non linéaire d'ordre quatre (III-36) proposée par Lai et al.[Lai 91] pour décrire la croissance par MBE, donne des exposants critiques cohérents avec nos résultats de simulation obtenus à la température $T = 600$ K. D'autre part, nous avons remarqué qu'en faisant varier la température entre 300K et 700K, notre modèle de croissance montre différents régimes dynamiques, avec une évolution des exposants critiques en fonction de la température. Cette évolution interpole de façon continue entre la rugosité du dépôt balistique sans diffusion, et la rugosité d'une surface complètement lissée par la diffusion. En d'autres termes, on a l'impression que la variation continue des exposants suit d'une variation continue de l'équation dynamique sous-jacente. À titre de curiosité, nous avons écrit cette équation en tenant compte de termes à dérivés d'ordre supérieur de la forme suivante :

$$\frac{\partial h(\vec{r}, t)}{\partial t} = (-1)^{n+1} \nu_{2n} \bar{\nabla}^{2n} h(\vec{r}, t) + \lambda_{2n} \bar{\nabla}^n [\bar{\nabla} h(\vec{r}, t)]^2 + \eta(\vec{r}, t), \quad (\text{III-49})$$

où η est un bruit gaussien. En utilisant les transformations d'échelles : $x \rightarrow bx$, $h \rightarrow b^\alpha h$, et $t \rightarrow b^z t$, l'équation (III-49) se transforme en :

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = (-1)^{n+1} \nu_{2n} b^{\alpha-2n} \bar{\nabla}^{2n} h + \lambda_{2n} b^{2\alpha-2n-2} \bar{\nabla}^{2n} [\bar{\nabla} h]^2 + b^{-d/2-z/2} \eta \quad (\text{III-50})$$

Si nous comparons le premier terme du second membre, $b^{\alpha-2n} \bar{\nabla}^{2n} h$, avec le second terme, $b^{2\alpha-2(n+1)} \bar{\nabla}^{2n} [\bar{\nabla} h]^2$, nous remarquons qu'à la limite $b \rightarrow \infty$, le terme non linéaire domine

sur le terme linéaire, si $\alpha > 0$. En multipliant les deux membres de l'équation (III-50) par $b^{z-\alpha}$, nous obtenons :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = (-1)^{n+1} \nu_{2n} b^{z-2n} \bar{\nabla}^{2n} h + \lambda_{2n} b^{z+\alpha-2(n+1)} \bar{\nabla}^{2n} [\bar{\nabla} h]^2 + b^{(z-d-2\alpha)/2} \eta. \quad (\text{III-51})$$

En négligeant le terme linéaire [Barabási 95], nous trouvons les exposants critiques suivants :

$$\alpha = \frac{2(n+1)-d}{3}, \beta = \frac{2(n+1)-d}{4(n+1)+d}, z = \frac{4(n+1)+d}{3}. \quad (\text{III-52})$$

L'exposant local α_{loc} étant ici nécessairement $\alpha_{\text{loc}}=1$, on a aussi :

$$\kappa = \frac{2n-1-d}{4(n+1)+d},$$

Le tableau suivant donne une idée des valeurs numériques des exposants critiques en fonction de n pour $d=2$.

| n | α | β | z | $1/z$ | κ |
|-----------|----------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 0.67 | 0.2 | 3.33 | 0.3 | -0.10 |
| 2 | 1.33 | 0.28 | 4.67 | 0.21 | 0.07 |
| 3 | 2 | 0.33 | 6 | 0.17 | 0.17 |
| 4 | 2.67 | 0.36 | 7.33 | 0.13 | 0.23 |
| 5 | 3.33 | 0.38 | 8.67 | 0.11 | 0.27 |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . |
| . | . | . | . | . | . |
| 9 | 6 | 0.42 | 14 | 0,07 | 0,35 |
| 10 | 6.67 | 0.43 | 15.33 | 0.06 | 0.37 |

Tableau III-6- Exposants critiques calculés à partir de la formule (III-52). Ces valeurs sont à comparer à celles qui sont obtenues par simulation (Tableau III-4), comme suit : ($n=1 \rightarrow T = 600$ K), ($n=2 \rightarrow T = 450$ K), ($n=3 \rightarrow T = 400$ K) et ainsi de suite.

Nous pouvons vérifier que lorsque $n \rightarrow \infty$ nous avons des exposants critiques qui décrivent le modèle de dépôt aléatoire ($(\alpha, \beta, z) \rightarrow (\infty, 1/2, \infty)$), de sorte qu'une diminution de la température fait évoluer les exposants critiques dans le même sens qu'une augmentation de n . En effet, les exposants critiques calculés à partir de l'équation (III-52) et tabulés dans le tableau (III-6) peuvent être comparés directement avec nos résultats de simulation (tableau III-4), en faisant les correspondances suivantes : ($n=1 \rightarrow T = 600$ K), ($n=2 \rightarrow T = 450$ K), ($n=3 \rightarrow T = 400$ K) et ainsi de suite. Un test encore plus concluant exploite la relation d'échelle $(z-2\alpha)/2=1$ qui vient de (III-52). L'examen du tableau (III-6) montre que les

exposants calculés entre 375K et 700K dans nos simulations satisfont cette relation, dans la limite de l'erreur statistique (Tableau-7) :

| T (K) | 375 | 400 | 450 | 500 | 600 | 700 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| z | 15.4 | 6.6 | 5.9 | 4.8 | 3.6 | 3.4 |
| α | 6.2 | 2.0 | 1.6 | 1.1 | 0.64 | 0.43 |
| $(z-2\alpha)/2$ | 1.50 | 1.33 | 1.35 | 1.30 | 1.16 | 1.27 |

Tableau III-7- Exposants critiques calculés par des simulations numériques Monte Carlo en fonction de la température de croissance.

Cependant, rappelons que l'exposant α_{oc} (égale à 1 dans le modèle de Pang), n'est pas égal à 1 dans les simulations.

4.1.b. Rugosité et instabilité de méandrage

Nous avons simulé l'effet d'une instabilité de croissance sur les lois d'échelle d'une surface vicinale en ajoutant une barrière ES en bord de marche : les atomes dont la direction de saut passe à travers d'une marche rencontrent une barrière de diffusion E_d+E_b . Nous avons utilisé les paramètres de simulation suivants : la surface est de dimension 800x800 sites atomiques (s.a), avec une largeur des terrasses $L=5$. La température de croissance est $T=700K$, l'énergie de diffusion est prise égale à $E_d=1$ eV et l'énergie de liaison $E_a=0.3$ eV. L'énergie associée à la barrière ES est prise égale à $E_b=0.1$ eV. Nous avons choisi d'effectuer nos simulations à haute température, là où les effets de rugosité dus au flux sont contrés au mieux par la diffusion de surface.

Nous pouvons remarquer que l'exposant de rugosité local varie exponentiellement avec le temps de dépôt (Fig.III-5), contrairement à une surface auto-affine (Fig.III-2) où l'exposant rugosité est une constante. Au début de la croissance, et au fur et à mesure que l'instabilité se développe, l'exposant de rugosité croît linéairement (à partir de la valeur obtenue pour une surface stable) en fonction du temps pendant quelques dizaines de monocouches. Lorsque l'instabilité de méandrage est bien établie, c'est-à-dire lorsque la longueur d'onde de l'instabilité devient fixe, la morphologie de la surface n'évolue plus et l'exposant de rugosité local atteint une valeur de saturation ($\alpha_{loc} \approx 0.87$). À partir de ce moment, la surface se comporte comme une surface multi-affine anormale. L'exposant de croissance $\beta \approx 0.72$ et l'exposant dynamique $z \approx 6$. Le produit $\alpha = \beta z \approx 4.23 > \alpha_{loc}$, comme

on s'attend d'une rugosité anormale. Les valeurs des exposants z et β apparaissent cependant très élevées : l'inspection des tableaux (III-1) et (III-3) indique que $z \leq 4$, et que $\beta \leq 1/2$, à l'exception de la croissance de Si sur Si(100).

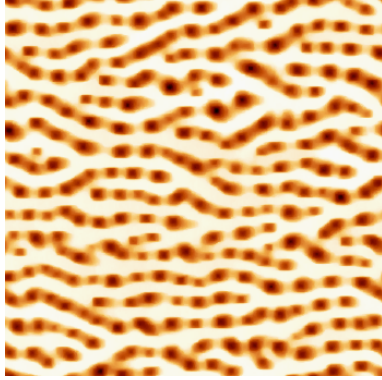


Fig.III-6- Rugosité activée par un effet ES: morphologie de la surface après dépôt de 1000ML, montrant l'instabilité de méandrage avec des digues profondes. La surface initiale est une vicinale de dimension 800x800 (s.a), de largeur des terrasses $L=5$ et les paramètres de simulations sont: $F=1$ ML/s, $T=700$ K, $E_b=0.1$ eV, $E_a=0.3$ eV et $E_d=1$ eV (voir texte).

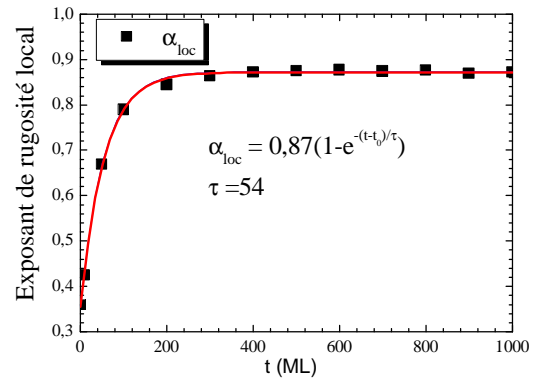
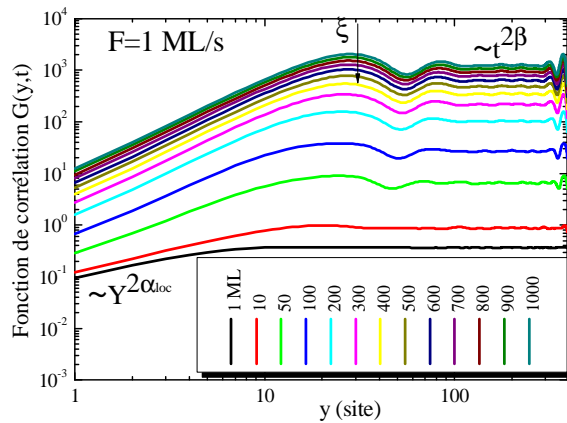


Fig.III-7- Rugosité activé par un effet ES: A droite : fonction de corrélation des hauteurs $G(y,t)$, calculée dans la direction y // aux marches. A gauche : évolution de l'exposant de rugosité local avec l'épaisseur de la couche déposée (en ML). Ces figures sont déduites à partir de l'analyse des données de l'image de la surface précédente (Fig-III-6).

L'exposant anormal κ , qui décrit la vitesse à laquelle augmente la pente locale, a lui aussi une valeur grande. Le graphique de $G(y=1,t)$ montre en effet un exposant $\kappa \approx 0.6$ (Fig.III-8), qui est cohérente avec la valeur $\kappa = \beta - (\alpha_{loc}/z) = 0.57$ calculée à partir des autres exposants.

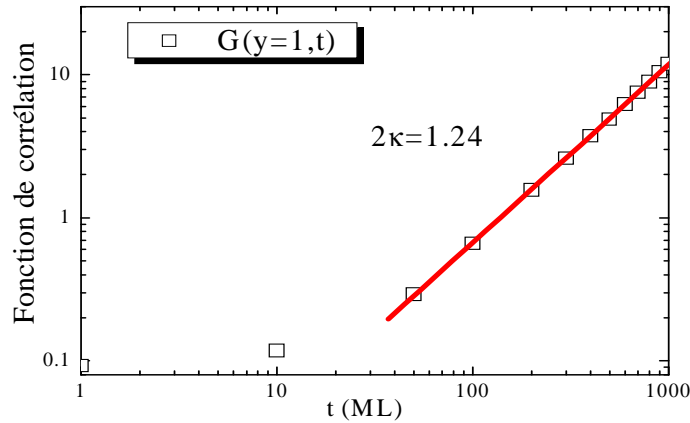


Fig.III-8- Fonction de corrélation des hauteurs à l'origine, $G(y=1,t)$: méthode de calcul de l'exposant d'échelle, κ . Le flux de dépôt utilisé est $F=1$ ML/s (mêmes paramètres que Fig.III-6)

4.1.c. Rugosité et instabilité de méandrage : Effet du flux de dépôt sur les lois d'échelle

Pour essayer de mieux cerner le caractère de la rugosité cinétique induite par l'instabilité de méandrage, nous avons varié le flux de dépôt. Comme précédemment, les surfaces sont de dimension 800×800 sites atomiques, avec une largeur des terrasses $L=5$. La température de croissance est $T=700$ K, l'énergie de diffusion est prise égale à $E_d=1$ eV et l'énergie de liaison $E_a=0.3$ eV. L'énergie associée à la barrière ES est prise égale à $E_b=0.1$ eV.

Les surfaces obtenues pour quatre valeurs du flux : $F = 1, 5, 20, 40$ ML/s, sont regroupées sur la figure (III-9). Ces images permettent de distinguer trois types de morphologies. Pour le flux de dépôt le plus faible, $F = 1$ ML/s, la surface obtenue est instable vis-à-vis du méandrage, comme décrit en précédemment. A haut flux ($F = 20$ ML/s et 40 ML/s), la surface manifeste une instabilité par apparition de pyramides, ou monticules, ou collines. La taille moyenne des collines fixe la longueur de corrélation ξ (cette longueur est indiquée par une flèche). Elle augmente en fonction du temps en suivant une loi de puissance décrite par l'équation (III-14). La hauteur moyenne des collines, proportionnelle à la largeur de l'interface w augmente aussi en fonction du temps en suivant la loi en puissance (équ.III-9). Pour un flux $F = 5$ ML/s, la surface est dans un état intermédiaire entre les deux morphologies précédentes, c'est-à-dire qu'en plus de l'instabilité du méandrage, des monticules se forment sur les méandres.

Les exposants calculés pour les quatre flux dans le régime de rugosité cinétique sont reportés dans le tableau ci-dessous (Tableau III-8).

| F (ML/s) | 1 | 5 | 20 | 40 |
|-----------------------|------|------|-------|-------|
| α_{oc} | 0.87 | 0.85 | 0.81 | 0.78 |
| β | 0.72 | 0.62 | 0.54 | 0.51 |
| $1/z$ | 0.17 | 0.17 | 0.166 | 0,166 |
| $\alpha=\beta z$ | 4,23 | 3,65 | 3,25 | 3,07 |
| $\beta-\alpha_{oc}/z$ | 0.57 | 0.48 | 0.40 | 0.38 |
| κ | 0.62 | 0.48 | 0.39 | 0.38 |

Tableau III-8- Exposants critiques d'une surface vicinale instable à cause d'un effet ES pour quatre flux de dépôt.

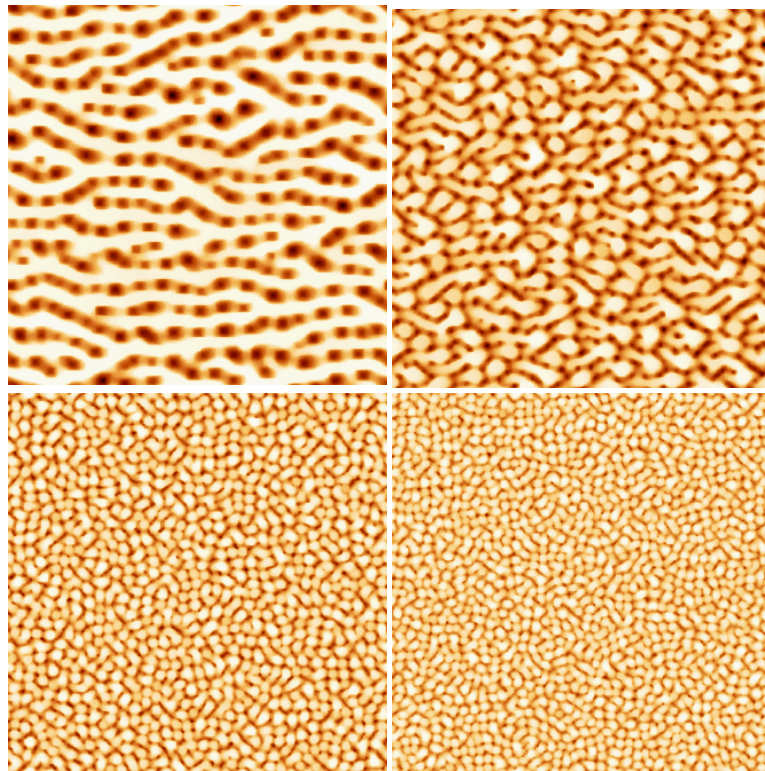


Fig.III-9- Evolution de la morphologie de la surface en fonction du flux de dépôt. Images des surfaces de simulation réalisées à quatre valeurs du flux : $F = 1, 5, 20, 40$ ML/s. Ces morphologies varient : d'une instabilité de méandrage avec des tranchées profondes à faible flux, à une instabilité de pyramides à hauts flux. La surface initiale est une vicinale de dimension 800×800 (s.a), de largeur des terrasses $L = 5$ et les paramètres de simulations sont : $T=700$ K, $E_b=0.1$ eV, $E_a=0.3$ eV et $E_d=1$ eV (voir texte).

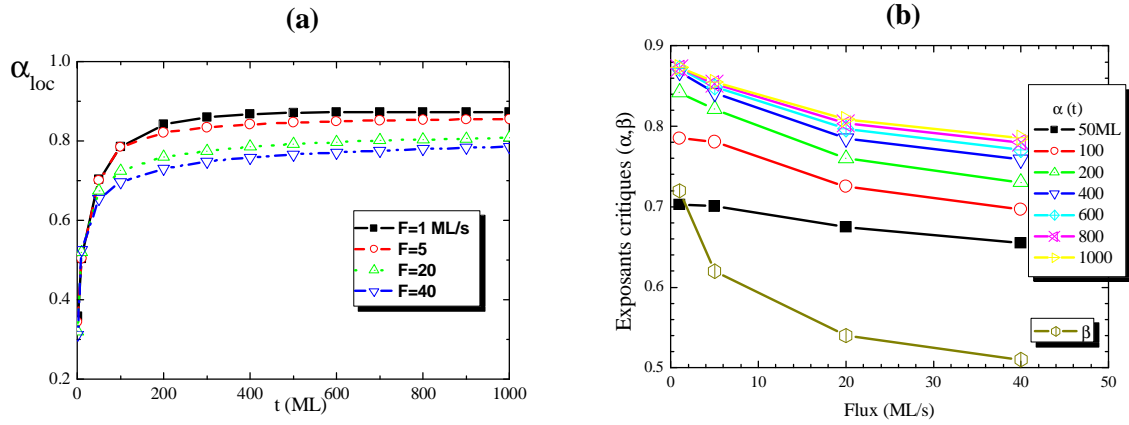


Fig.III-10- Evolution des exposants critiques avec : **(a)** l'épaisseur de la couche déposée pour les quatre flux : $F = 1, 5, 20, 40$ ML/s, **(b)** le flux de dépôt, représentés pour différentes épaisseurs de la couche déposée (ou du temps de dépôt exprimé en nombre de monocouches (ML)). Les paramètres de simulations sont les mêmes que ceux de la Fig-III-9.

Nous avons tracé l'exposant de rugosité local en fonction du temps de dépôt pour les quatre flux différents (Fig.III-10). On voit sur cette figure, que l'exposant de rugosité de la surface diminue avec le flux. La même tendance est partagée par tous les exposants (Tableau III-9), à l'exception de z , qui vaut $z \approx 6$ indépendamment du flux (en réalité, $z \approx 5.9$ pour $F=1, 5$ ML/s et $z \approx 6.2$ pour $F=20, 40$ ML/s).

Le comportement multi-affine anormal est témoigné par le tableau qui suit, où nous avons listé les exposants α_q pour les différents flux.

| q | $F=1$ | $F=5$ | $F=20$ | $F=40$ |
|-----|-------|-------|--------|--------|
| 1 | 0,994 | 0,985 | 0,961 | 0,940 |
| 2 | 0,859 | 0,848 | 0,813 | 0,790 |
| 3 | 0,773 | 0,766 | 0,721 | 0,697 |
| 4 | 0,706 | 0,704 | 0,653 | 0,629 |
| 5 | 0,658 | 0,647 | 0,599 | 0,577 |

Tableau III-9 : Résultats numériques de simulations Monte Carlo des exposants critiques α_q en présence d'une barrière ES, $E_b=0.1$ eV, en fonction du flux de dépôt F . Les autres paramètres sont : $E_a=0.3$ eV , $E_d=1.0$ eV et $T=700$ K.

Ce multiscaling peut être observé sur la figure (III-11-a) ($F=1.0$ ML/s) où nous avons représenté les 5 premiers moments d'ordre q de la fonction de corrélation des hauteurs de

l'interface et sur la figure (III-11-b), nous pouvons voir comment varie la rugosité locale en fonction de q , pour 4 flux différents. On remarque notamment que les α_q sont très bien ajustés par une loi en : $(1/q)^{1/3}$ pour le méandrage ($F=1, 5$ ML/s), (III-53) et $(1/q)^{1/4}$ pour les pyramides ($F=20, 40$ ML/s). (III-53bis)

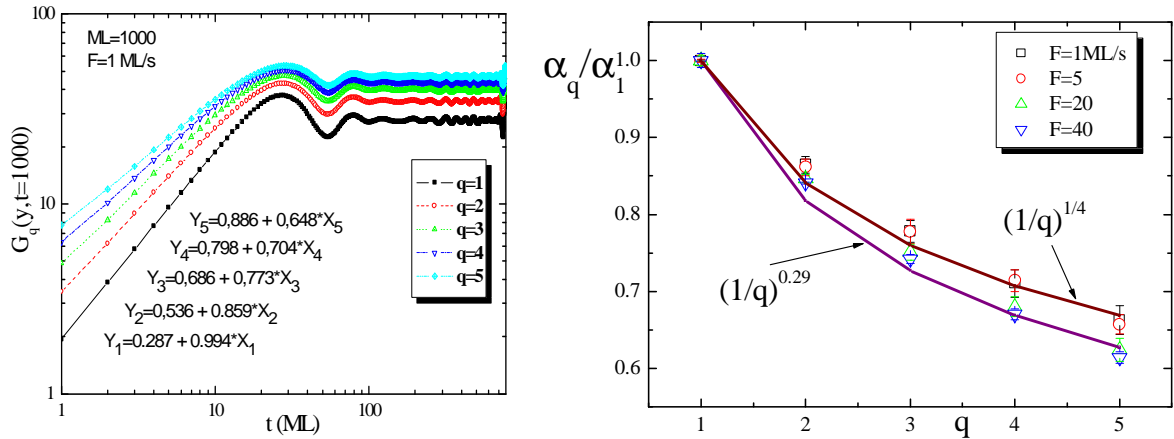


Fig.III-11- Multiscaling activé par l'asymétrie de diffusion en bord des marches (barrière ES) : (a) les cinq premiers moments d'ordre q de la fonction de corrélation des hauteurs pour un flux de dépôt $F=1$ ML/s, (b) évolution de l'exposant de rugosité d'ordre q , $\alpha(q)$ pour les quatre flux utilisés dans ce travail. L'épaisseur de la couche déposée est 1000 ML.

4.1.d. Rugosité et instabilité de méandrage : Description continue phénoménologique

Nous allons ici nous essayer à une modélisation continue phénoménologique de la rugosité cinétique d'une surface instable. La discussion précédente des équations continues proposées dans la littérature, nous montre que seulement une équation pourrait être candidate à fournir cette modélisation : l'équation de Pang et al. (III-38).

En effet, toutes les équations qui contiennent de termes non linéaires, comme KPZ ou LDV, conduisent à des relations d'échelles du type : $\alpha + z = \text{const}$, ce qui implique que α ne peut varier indépendamment de z . Or, l'on constate dans nos simulations avec effet ES que ce dernier exposant est sensiblement constant en fonction du flux, tandis que α varie appréciablement. L'équation de Pang et al. étant linéaire, elle implique que $z = \text{const}$, tandis qu' α est fonction des paramètres associés aux corrélations.

Ce dernier point est particulièrement intéressant. En effet, l'instabilité de méandrage, lorsqu'elle est provoquée par une barrière ES, est d'origine diffusive [Bales 91]. La rugosité cinétique est due aux fluctuations (bruit) dans le flux de dépôt, mais elle se couple à la

morphologie instable grâce au transport diffusif. Ceci donne lieu aux corrélations spatiotemporelles dans le bruit (éq.III-39) que Pang et al. ont introduit dans l'équation (III-38).

Nous sommes donc tenté de proposer l'équation suivante pour décrire la rugosité cinétique multi-affine anormale d'une surface vicinale instable :

$$\frac{\partial}{\partial t} h(x, t) = -\nu \frac{\partial^6}{\partial x^6} h(x, t) + \eta(x, t) \quad (\text{III-54})$$

où $\langle \eta(x, t) \rangle = 0$ et:

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = D |x - x'|^{2\rho-1} |t - t'|^{2\theta-1} \quad (\text{III-55})$$

avec $0 \leq \rho, \theta < 1/2$, et $0 \leq \phi = \rho + 6\theta < 5/2$. Un exposant de corrélation $\phi = 0$ correspond à un bruit sans corrélations (blanc), tandis que $\phi = 5/2$ correspond au maximum de corrélations.

Les exposants critiques, en fonction de ϕ , ont alors la forme suivante :

$$\alpha = \phi + 5/2, \quad z = 6, \quad \beta = (\phi + 5/2)/6 \text{ et } \kappa = (\phi + 3/2)/6, \text{ avec } \phi = 6\theta + \rho, \quad (\text{III-56})$$

À titre d'exemple, pour $\phi = 2$, nous avons les exposants :

$$\alpha = 9/2 = 4.5, \quad z = 6, \text{ d'où } \beta = \alpha/z = 3/4 = 0.75 \text{ et } \kappa = (\alpha - 1)/z = 7/12 \cong 0.58 \quad (\text{III-57})$$

Ces valeurs sont à comparer aux exposants déduits de nos simulations $((\alpha, z, \beta, \kappa) = (4.23, 5.9, 0.72, 0.62))$ à la température $T = 700\text{K}$ et avec un flux $F = 1\text{ML/s}$. Plus en général, on peut facilement vérifier que les exposants β et κ doivent varier linéairement avec α . En effet, si l'on trace β et κ en fonction de $\alpha - 5/2$, on s'attend à ce que :

$$\beta = (\alpha - 5/2)/6 + 5/12, \text{ et } \kappa = (\alpha - 5/2)/6 + 3/12. \quad (\text{III-58})$$

La figure (III-12) montre le résultat de ce tracé. Une interpolation linéaire donne :

$$\beta = 0.18(\alpha - 5/2) + 0.41, \quad \kappa = 0.166(\alpha - 5/2) + 0.28, \quad (\text{III-59})$$

en assez bon accord avec la prédiction.

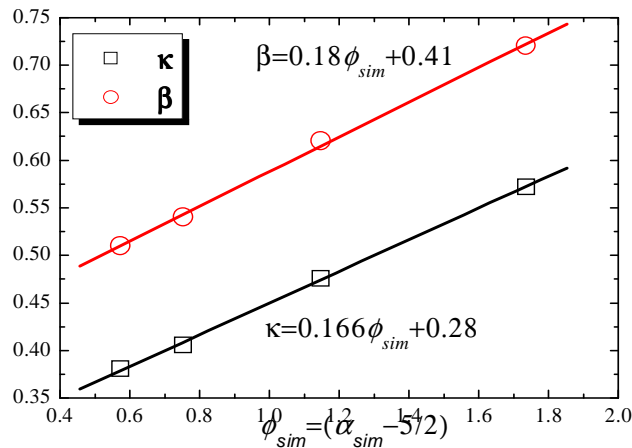


Fig.III-12- Représentation graphique des équations des exposants d'échelles β et κ (éq.III-58) en fonction de $\phi = (\alpha - 5/2)$.

Notre argument implique qu'une augmentation du flux fasse diminuer la diffusion de surface et entraîne par conséquent des moindres corrélations dans la morphologie, et donc dans le bruit. Nous nous attendons donc à ce qu'une augmentation du flux de dépôt provoque une diminution des exposants du bruit, ρ et θ , et donc ϕ .

En utilisant les valeurs de α que nous avons trouvées par simulation numérique pour différents flux de dépôt, nous pouvons déterminer la relation suivante entre l'exposant du bruit ϕ et le flux F :

$$\phi_{sim} \equiv (\alpha_{sim} - 5/2) \approx 2.1 F^{-0.29 \pm 0.01}. \quad (\text{III-60})$$

On peut s'attendre à ce que le paramètre qui contrôle l'instabilité de méandrage soit le rapport :

$$(c_{eq} D / F)^\gamma, \quad (\text{III-61})$$

où $c_{eq} = \exp(-2E_a / k_B T)$. En utilisant $E_d = 1.0$ eV et $E_a = 0.3$ eV, on peut calculer qu'à $T = 700\text{K}$, $c_{eq} D = 10^{13} \exp[-(E_d + 2E_a) / k_B T] = 30.07$. Si l'on prend $\gamma = 0.29$, il vient :

$$(c_{eq} D / F)^{0.29} = 2.7 F^{-0.29}. \quad (\text{III-62})$$

Ainsi, le résultat (III-61) donne du crédit à notre hypothèse de départ : les corrélations dans le bruit sont induites par l'instabilité de méandrage, et régulées par la diffusion de surface.

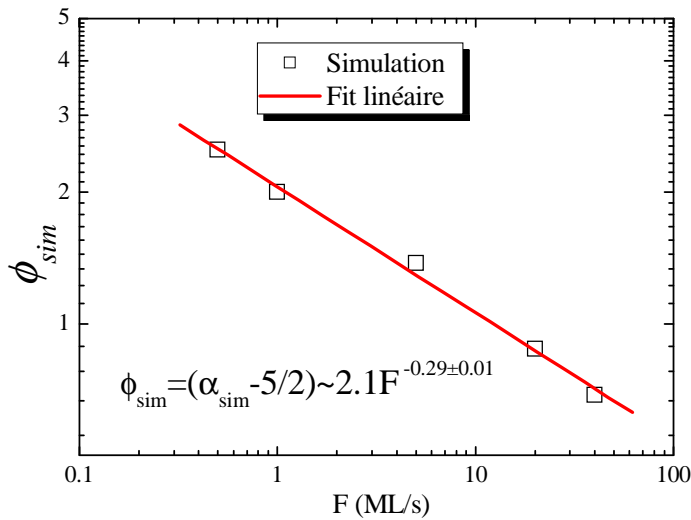


Fig.III-13- Représentation graphique de $\phi = (\alpha - 5/2)$ (équ.III-60) en fonction du flux.

4.2. Résumé

Nous pouvons résumer les résultats de cette étude dans les trois points suivants :

- i) La super-rugosité ($\alpha \geq 1$), est observée dans notre modèle pour $T \leq 500$ K.
- ii) L'anomalie d'échelle ($\kappa \neq 0$) est observée à moyenne et basse température ($T \leq 600$ K), et à plus haute température ($T \geq 700$ K) pour une surface instable vis-à-vis d'une barrière ES.
- iii) Le multiscaling ($\alpha = \alpha(q)$) est observé à des températures de $T \geq 350$ K et dans le cas des surfaces instables vis-à-vis d'une barrière ES.

En faisant varier la température, de 300 K à 700 K notre modèle de croissance montre différents régimes dynamiques : super-rugosité, anomalie d'échelle, et multiscaling. A partir des deux points (i) et (ii), nous pouvons conclure que la super-rugosité entraîne forcément une anomalie d'échelle, la réciproque n'est pas tout à fait vraie (car à 600 K, on a une anomalie d'échelle mais pas de super-rugosité) bien que si les deux comportements se produisent successivement et recouvrent tous les deux, pratiquement, l'intervalle des basses température ($T \leq 450$ K). Le point (iii), montre que le multiscaling est amplifié à mesure que la température augmente, contrairement aux deux autres comportements d'échelle cités en (i) et (ii) ; ce phénomène est donc activé plutôt à haute température.

En tenant compte des termes à dérivés d'ordre (n) supérieur dans l'équation LDV (que nous avons résolue analytiquement) nous avons montré que les exposants critiques suivent une variation continue en fonction de n conformément à la variation des exposants de nos simulations en fonction de la température. Dans le cas d'une surface instable vis à vis du méandrage (effet ES), une équation continue avec un bruit non corrélé a été proposée pour décrire la rugosité cinétique multi-affine anormale. Cette rugosité due aux fluctuations dans le flux de dépôt, se couple à la morphologie instable grâce au transport diffusif et donne naissance aux corrélations spatiotemporelle dans le bruit.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue sur les principaux modèles proposés dans la littérature pour décrire la croissance cristalline. Nous avons vu qu'il est possible de répertorier certaines modèles de croissance dans des classes d'universalité suivant leurs exposants critiques dans le cas où les lois d'échelle décrivant ces modèles sont assez simples (définies par trois exposants critiques, α, β, z) comme dans le cas des surfaces auto-affines. Cependant, pour les surfaces multi-affines, de nouveaux phénomènes vont apparaître (tels que la super-rugosité, l'anomalie d'échelle et le multiscaling), le nombre des exposants critiques

devient supérieur à trois (un exposant $\kappa \neq 0$ et un exposant de rugosité local, α_{loc}), et le problème devient plus complexe. Dans ce cas, il existe des divergences entre les valeurs des exposants critiques trouvés par les différents groupes de recherches. En effet, cette divergence résulte de deux types de difficultés. La première provient d'une mauvaise compréhension de l'origine exacte de ces comportements. La deuxième est d'origine purement numérique, due à la difficulté de trouver des solutions exactes (des exposants critiques) pour les équations non linéaires décrivant un modèle quelconque. Malgré les nombreux efforts faits jusqu'ici, aussi bien sur le plan théorique que par des simulations numériques, les équations mathématiques décrivant la dynamique de ces modèles, sont souvent difficiles à résoudre numériquement et donc, il est souvent impossible de trouver les exposants critiques du modèle étudié sous forme analytique.

Cette difficulté provient principalement de deux points : d'un côté, de la non linéarité des équations de la croissance, c'est souvent le cas dès qu'il y a des instabilités qui apparaissent, et d'un autre côté, de la nature stochastique du bruit associé à l'événement de dépôt, auquel s'ajoute un bruit dû aux inhomogénéités spatiales (développement des instabilités morphologiques rencontrés dans le premier chapitre).

Afin d'extraire les exposants d'échelle, plusieurs méthodes ont été utilisées : méthodes théoriques (des groupes de renormalisation combinés avec une résolution intégrale des équations de la croissance), les méthodes numériques, et les données expérimentales, mais les résultats issus de ces études révèlent parfois un désaccord important entre ces exposants. Enfin, nous pensons que, quelque soit la méthode de calcul utilisée, il est nécessaire de comprendre, en amont, l'origine exacte des instabilités qui se développent pendant la croissance pour pouvoir décrire la dynamique d'un modèle de croissance donné avec le plus de précision possible.

La démarche suivie dans la seconde partie de ce travail, étude de la TWD, constitue un autre moyen, qui se situe en réalité en aval, d'aborder le problème des instabilités. Elle se repose sur l'étude de la dynamique des marches.

Chapitre IV

Les interactions entre marches : Evolution de la distribution des largeurs de terrasses (TWD) des surfaces vicinales au cours de la mise à l'équilibre thermodynamique

1. Introduction

Les progrès réalisés durant les deux dernières décennies dans les techniques d'imagerie de surface, telles la Microscopie à Effet Tunnel (STM) [Swartentruber 89], la microscopie à force atomique (AFM), la Microscopie à réflexion d'électrons (REM), ou la Microscopie électronique à basse énergie (LEEM), ont permis d'analyser la surface des cristaux à l'échelle nanométrique. Ceci a rendu possible des mesures directes de la distribution de largeurs des terrasses (TWD). Cette quantité est importante, car les informations obtenues à partir des mesures de la TWD nous renseignent sur l'intensité des interactions entre marches, l'excitation thermique du bord des marches et les processus cinétiques qui sont mis en jeu lors de ces fluctuations. Cependant, la nature de ces interactions – élastiques, électronique, etc. – demeure difficile à connaître en se basant uniquement sur les données obtenues à partir de la distribution de largeurs des terrasses.

En physique de la croissance cristalline, les surfaces vicinales (surfaces à marches) ont suscité un intérêt majeur aussi bien de la part des expérimentateurs que des théoriciens, en raison de leurs nombreuses et importantes applications technologiques. Par exemple, elles peuvent être utilisées comme des matrices de croissance présentant des défauts contrôlables (marches, crans) ainsi que comme des supports pour des nano-objets (auto-assemblage des nano-fils sur des matériaux métalliques). D'où l'importance de prévoir la morphologie d'équilibre d'une surface à marches.

De plus, il est bien connu que les propriétés énergétiques des marches atomiques, ainsi que la nature de leurs interactions et les caractéristiques de leurs fluctuations spatio-temporelles à l'équilibre, gouvernent la morphologie des surfaces et sont cruciales pour comprendre la forme d'équilibre des cristaux, la croissance épitaxiale, la fabrication des nanostructures ou la rugosité de ces matériaux. En effet, bien que les interactions entre marches soient très faibles, leur influence sur les fluctuations des marches n'est pas négligeable, notamment à l'équilibre thermique. En outre, les interactions sont responsables ou du moins contribuent à la stabilité des surfaces vicinales. En particulier, on s'attend à ce que les interactions entre les marches voisines réduisent les fluctuations du bord des marches et par conséquent, l'approximation des marches isolées (utilisé dans certains modèles) devient largement insuffisante pour étudier des dizaines de marches sur une surface vicinale. Il est donc nécessaire de mieux comprendre ces effets, et c'est la principale contribution de cette

deuxième partie de ce travail. Une nouvelle approche théorique (basée sur l'équation de Fokker-Planck), récemment développée par Pimpinelli et Einstein [Pimpinelli 05] et à laquelle cette thèse a apporté une importante contribution, sera présentée en détail.

Comme mentionné au départ, un moyen assez efficace et souvent utilisé pour étudier quantitativement l'interaction entre marches d'une surface vicinale est la fonction de distribution des largeurs des terrasses (TWD) qui consiste à déterminer l'évolution spatiale (distance entre marches) et temporelle (temps caractéristique) des marches atomiques vers l'état d'équilibre. Dans ce chapitre, nous allons d'abord définir la TWD, puis nous présentons les méthodes théoriques qui permettent de la calculer. Enfin, nous comparons les résultats obtenus avec nos 'expériences' numériques à ceux prédits par les modèles théoriques existants et en particulier au modèle analytique basé sur l'approche de Fokker-Planck.

2. Définition et signification de la TWD

L'évolution d'une surface vers sa morphologie d'équilibre est décrite à partir de paramètres cinétiques incluant la diffusion des atomes (énergie d'activation), les caractéristiques de la forme d'équilibre (énergie de surface $\gamma(\phi, \theta)$), mais aussi les paramètres statiques tels que : l'énergie des marches β par unité de longueur et l'énergie des crans. Nous allons voir que l'intensité d'interaction entre marches intervient dans ces grandeurs énergétiques, d'où l'intérêt de connaître la TWD.

Soit une surface vicinale 'parfaite' de dimension $L_x \times L_y$ et de largeur initiale des terrasses L . La TWD mesure la probabilité $P(\ell)d\ell$ de trouver, à l'instant t , deux marches voisines à une distance comprise entre ℓ et $\ell + d\ell$. Numériquement ceci implique que, à l'instant donné, et pour la surface choisie, l'on calcule toutes les largeurs de terrasses dans la direction x (perpendiculaire aux marches), soit (L_x / L) valeurs de largeur de terrasses et ce pour toutes les valeurs de y parallèlement aux marches (Fig.IV-1). Nous obtenons donc $(L_x / L) * L_y$ valeurs de largeurs de terrasse. La probabilité de trouver une terrasse de largeur ℓ donnée est alors égale au nombre de terrasses qui ont cette largeur ℓ , divisé par le nombre total des différentes largeurs de la surface. On peut ainsi tracer un histogramme de la distribution des largeurs de terrasses, appelé la TWD (Terrace-Width Distribution) d'une surface donnée.

Dans des conditions d'équilibre, la TWD fournit des informations quantitatives concernant les interactions entre marches. Plusieurs approches théoriques ont été proposées pour étudier ces interactions.

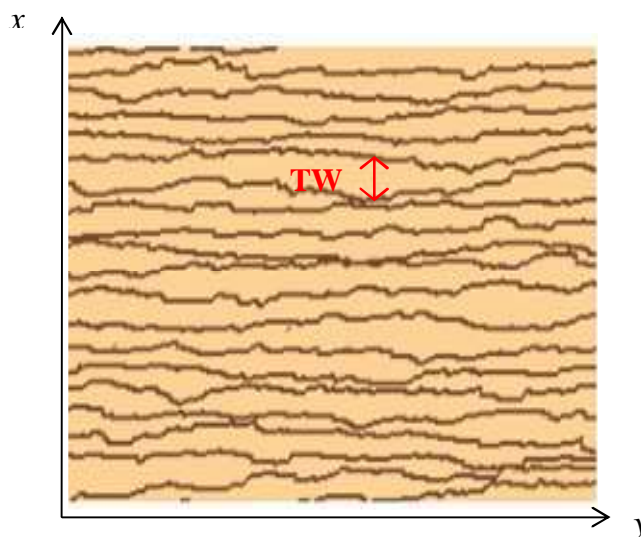


Fig.IV-1- Fluctuation des marches sur une surface vicinale : définition de la largeur des terrasses TW.

3. Les différents types d'interactions entre marches

3.1. Introduction

Pendant longtemps, les marches sur les surfaces vicinales ont été étudiées dans l'approximation des marches isolées (sans interaction). Ceci est vrai si la distance entre marches est assez grande (au moins dix fois la distance inter-atomique). Cependant, plusieurs études expérimentales qui ont été réalisées sur des surfaces vicinales, révèlent que l'hypothèse de marches isolées reste valide jusqu'à une densité de marches assez faible. D'un point de vue cristallographique, en particulier les surfaces à faible indices de Miller, par exemple les surfaces vicinales des métaux cfc du plan (001) comme (113), (115) et (117), ou la surface (997) du plan vicinale (111), ont une distance inter-marche moyenne faible, de l'ordre de 1.5 à 8 distances atomiques uniquement. Dans ce cas, les marches voisines ont une influence considérable sur les fluctuations du bord des marches. D'autre part, du point de vue énergétique, il est bien connu que la morphologie d'une surface vicinale dépend de l'énergie de surface. En effet à température nulle (Fig.IV-2-a), les atomes minimisent leur énergie potentielle, en s'alignant sur des rangées régulières. Les marches sont parfaitement droites et la surface est stabilisée sur l'un de ces plans cristallins. A température non nulle les atomes

sont thermiquement excités, ce qui se traduit par une fluctuation des marches qui ne sont plus droites : on observe alors la formation des crans en bord des marches. La figure (Fig.IV-3) montre l'évolution de la densité globale de crans sur plusieurs surfaces à marches, en fonction de l'inverse de la température, T , et de la distance entre marches, L .

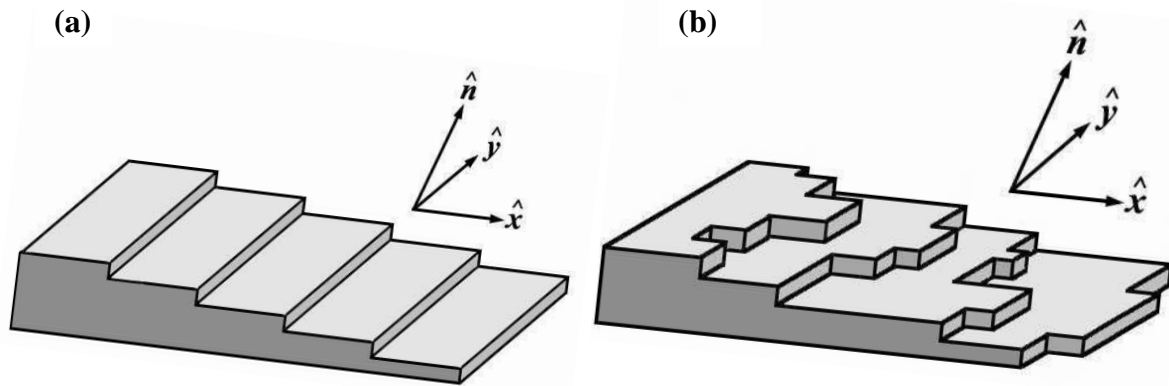


Fig.IV-2- Surfaces vicinales à 2D. La surface est lisse à $T=0$ (a) et rugueuse pour T non nulle (b).

La densité de crans par marche, obtenue en multipliant par L - c'est-à-dire en divisant par le nombre de marches - la densité globale de crans de la Fig. IV-3, varie quasiment comme $L^{3/4} \exp(-E_a/2k_B T)$ où l'énergie de liaison $E_a=0.3$ eV et $525K \leq T \leq 600K$. La valeur de l'énergie d'activation se comprend sans difficulté. En effet, l'énergie de création d'un cran (kink) dans une marche [100] d'un cristal cubique simple s'obtient, en ne comptant que les liaisons brisées, par l'expérience idéale suivante : on extrait un atome du bord d'une marche droite en cassant trois liaisons, et on le recolle le long de la marche, en créant quatre crans et en recréant une liaison. L'énergie par kink est alors : $E_k = (3E_a - E_a)/4 = E_a/2$.

Par contre, la dépendance de la densité de kinks en $L^{3/4}$ n'est pas si simple à comprendre : c'est une manifestation évidente de l'action des autres marches sur l'amplitude des fluctuations.

Les fluctuations sont en fait limitées par les interactions répulsives entre marches (voir plus loin). Ces interactions peuvent être de nature très différente, mais selon leurs origines, on peut distinguer trois interactions essentielles : entropique, élastique et dipolaire. Les deux premières sont répulsives, tandis que la dernière peut être attractive ou répulsive selon la nature des dipôles présents en bord de marche.

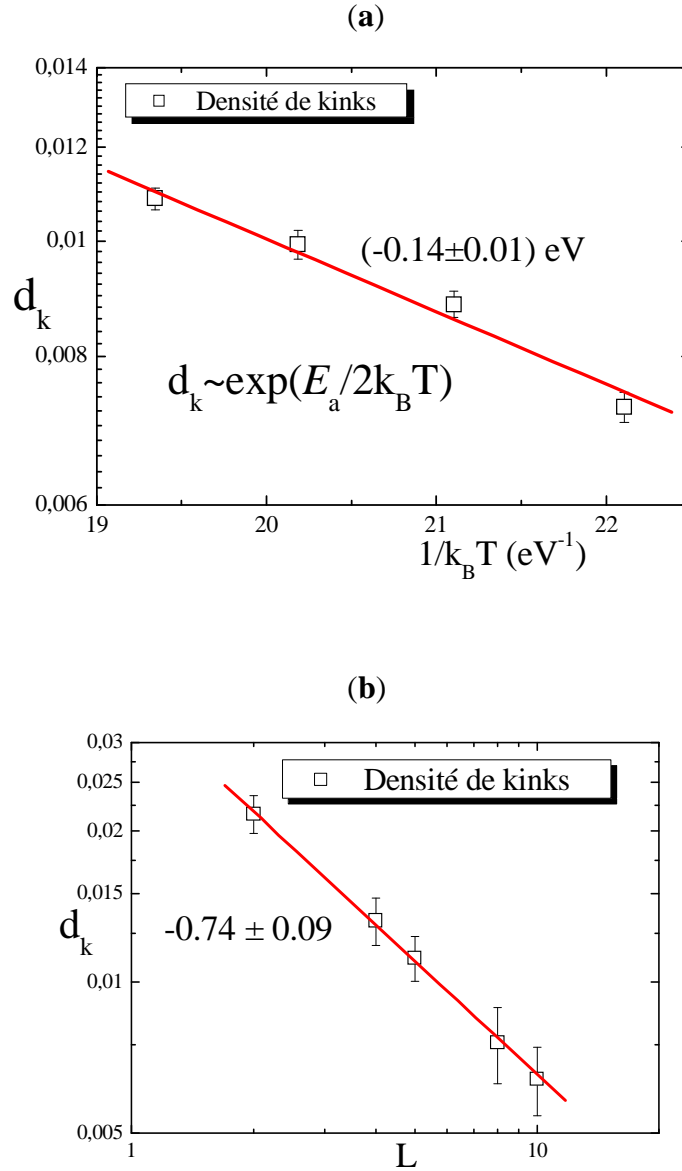


Fig.IV-3- Evolution de la densité de crans en fonction de : (a) la température T pour $L=10$, (b) la distance entre marches L , pour $T=580$ K. les autres paramètres sont fixes : $L_x \times L_y = 400 \times 400$, $E_a = 0.3$ eV, $E_d = 1$ eV. La rugosité des marches augmente linéairement (échelle log.) en fonction de T et diminue en fonction de la distance inter-marche. La densité de crans par marche se trouve en multipliant ces valeurs par L

3.2. Interaction entropique

L'interaction entropique résulte d'une caractéristique fondamentale des marches fluctuantes, qui est l'anti-croisement, car leur déplacement est limité par la position des marches voisines. En effet, la déformation du réseau cristallin engendre une contrainte géométrique forte qui empêche le croisement de deux marches. Dans l'approximation 'fermionique', l'anti-croisement des marches est l'équivalent du principe d'exclusion de Pauli

pour un système de fermions en interaction. Contraindre une marche dans une région limitée de l'espace restreint le désordre lié aux fluctuations de marches et réduit l'entropie, ce qui augmente l'énergie libre. Le coût énergétique associé à la condition de non croisement des marches a été estimé par Bartelt [Bartelt 92]. On montre, par analogie avec un système de fermions en interaction [Barreateau 02], que cette énergie d'interaction se comporte en $1/l^2$ pour une faible densité de marches: $E_{\text{int}}^{\text{entrop}} = A_{\text{entrop}}(T)/l^2$; $A_{\text{entrop}} > 0$.

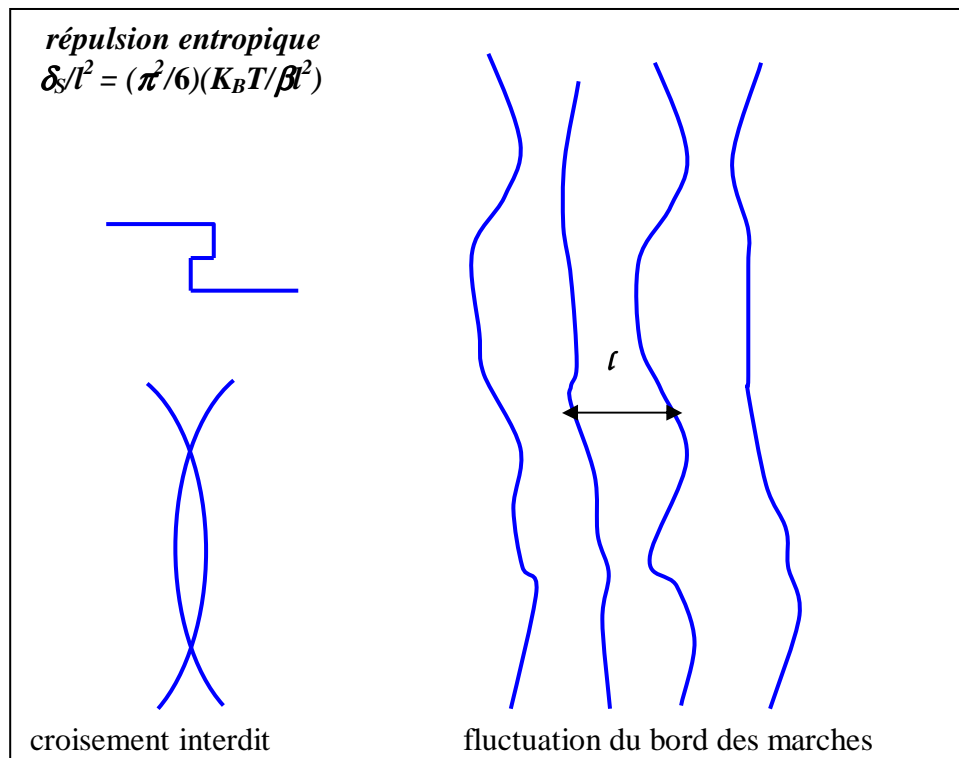


Fig.IV-4- Répulsions entropiques : fluctuation des marches et principe d'anti-croisement des marches.

3.3. Interaction élastique

L'interaction élastique entre deux atomes ou deux marches est un phénomène à longue portée. Un réseau cristallin non rigide a toujours tendance à se relaxer vers une configuration d'équilibre. La relaxation des plans atomiques au voisinage d'une marche conduit à un champ de déformation élastique dans le cristal. Si deux marches sont suffisamment proches l'une de l'autre, leurs champs de déformation interfèrent, donnant naissance à l'interaction élastique [Blakeley 71] (voir Fig.V-5).

Cette relaxation est d'autant plus forte que les atomes de surface ont perdu des voisins par rapport au volume. Les atomes du bord de marche notamment, ont une coordinance plus

faible que les atomes de la terrasse et vont en conséquence subir une relaxation plus importante. Ce terme d'interaction élastique a été calculé dans la limite du milieu élastique, c'est à dire pour des marches continues et suffisamment éloignées par Marchenko et al. [Marchenko 80]. Ils ont montré que cette interaction est inversement proportionnelle au carré de la distance séparant deux marches voisines. Elle est répulsive pour des marches de même signe, tandis qu'elle peut être attractive ou répulsive, suivant la nature des atomes, dans le cas des marches de signes opposés.

L'interaction élastique due au recouvrement des champs de déformation s'écrit sous la forme suivante : $E_{\text{int}}^{\text{elast}} = A_{\text{elast}}(T)/l^2$, $A_{\text{elast}} > 0$.

A ce titre, d'autres ajustements par des potentiels empiriques de l'énergie de marche en fonction de la distance entre marches ont été proposés et sont souvent bien meilleurs et le comportement asymptotique est préservé. Par exemple dans le cas du cuivre, Barreteau et al [Barreteau 02] ont proposé la forme de potentiel : $A/l^2 + B/l^2$ ($A > 0, B < 0$).

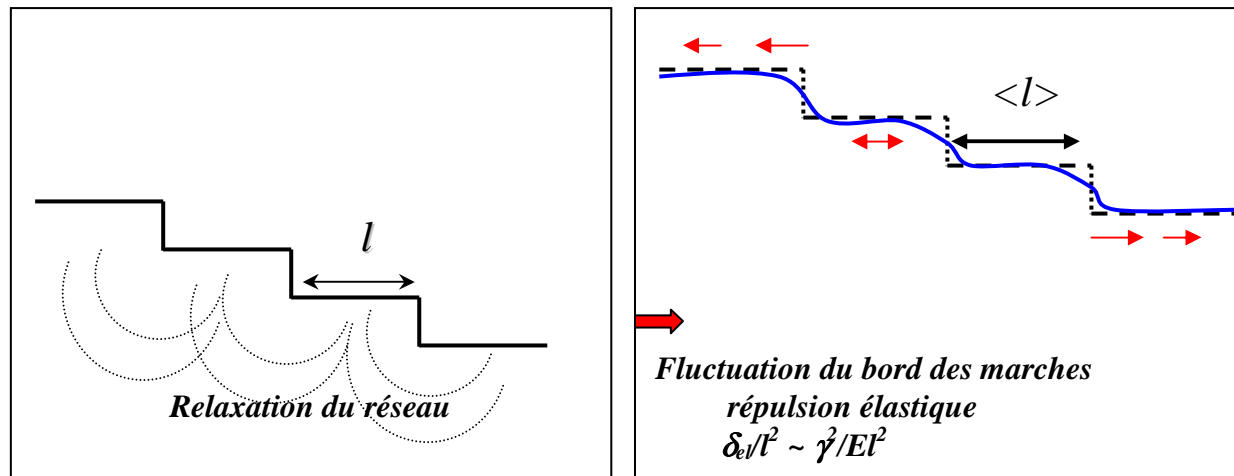


Fig.IV-5- Répulsion élastique : relaxation du réseau et fluctuation du bord des marches.

3.4. Interaction dipolaire électrique (électrostatique)

Dans le cas des surfaces métalliques, la distorsion de la densité de charge électronique au voisinage d'une marche conduit à une augmentation du moment dipolaire électrique par rapport à la face dense. Cette ligne supplémentaire de dipôles a été mise en évidence théoriquement par simulation dans le cadre du formalisme de la densité fonctionnelle (DFT) [Thompson 82] et expérimentalement par mesure du travail de sortie [Krahl-Urban 77] et

[Peralta 79]. On observe, en effet, que le travail de sortie des électrons des faces vicinales varie linéairement avec la densité de marches, ce qui est la signature de la présence d'un moment dipolaire en bord de marche. Par cette méthode, L. Peralta a pu mesurer la composante perpendiculaire d_{\perp} du moment dipolaire sur un échantillon cylindrique de cuivre $d_{\perp} = 0.41 \text{ D/m}$ ($1\text{D}=3.336.10^{-30}\text{C.m}$). L'interaction dipolaire électrique varie donc, comme les interactions entropique et élastique, en $1/l^2$. Elle peut être soit attractive soit répulsive suivant l'intensité relative des composantes parallèle et perpendiculaire du moment dipolaire à la surface. On exprime l'énergie d'interaction dipolaire par site sous la forme :

$E_{\text{int}}^{\text{dip}} = A_{\text{dip}} / l^2$; $A_{\text{dip}} > 0$ ou $A_{\text{dip}} < 0$ selon l'orientation du dipôle, où l est la distance entre marches [Barbier 96].

En conclusion, il est important de noter que, malgré leurs origines différentes, ces trois types d'interaction présentent la même dépendance en A/l^2 , leur importance relative dépend du système étudié ; ainsi, dans le cas du cuivre, par exemple, les interactions répulsives entropique et élastique sont dominantes [Barbier 96].

3.5. Autres types d'interaction plus faibles

- **Interaction électronique** : Ces interactions ont été mises en évidence théoriquement par S-Papadia et al. [Papadia 96] et calculées expérimentalement par F. Raouafi et al. [Raouafi 02] sur des métaux comme le Cu, Pd et Rh. Ces auteurs ont effectué un calcul de la structure électronique pour des surfaces vicinales de largeur de terrasse variable et montrent que l'énergie d'une marche varie de manière oscillante entre les deux marches qui la côtoient. Ces interactions sont dues aux interférences entre les oscillations de la densité de charge de type Friedel produite par chaque marche. Des oscillations de même nature ont été observées par STM dans le cas d'adatoms sur la surface (111) du cuivre [Knorr 02], mais également au voisinage des marches sur les métaux nobles (Argent, Cuivre) [Bürgi 00, Ortega 00]. Enfin, remarquons qu'il est difficile de dériver une forme analytique générale pour ces interactions car elles dépendent fortement des détails de la structure électronique (par exemple de présence ou non d'état de surface au niveau de Fermi), de la géométrie du système et du matériau considéré [Raouafi 02].

- **Interaction phononiques** : C. Barreteau et al. [Barreteau 02] ont mis en évidence une interaction d'origine phononique sur le cuivre. En effet, leur calcul montre que la contribution

des vibrations à l'énergie de la marche varie en fonction de la vicinalité et que cette variation s'amplifie avec la température. Aussi, la contribution vibrationnelle à l'énergie de marches, F_{marche}^{vib} , est une fonction croissante de la largeur des terrasses. En conséquence, cette interaction est attractive, mais ces auteurs n'ont pas prouvé formellement que cette interaction est attractive quel que soit l'élément ou le type de marches.

En conclusion : les interactions *électroniques* et *phononiques* restent encore mal interprétées et difficiles à mettre en équation quand il s'agit des interactions entre marches. Il faut noter aussi que ces énergies d'interaction, en particulier l'énergie phononique, sont très faibles et ne contribuent que très modestement à l'énergie de la marche [Barreteau 02]. Dans les modèles théoriques, que nous allons détailler par la suite, nous ne tenons pas compte de ces deux dernières interactions.

4. Modélisation numérique d'une surface vicinale

La description microscopique des faces vicinales est basée sur le modèle TSK (Terrace Step Kink) introduit par E. E. Gruber et al. [Gruber 67]. Ce modèle est une adaptation du modèle SOS (Solid On Solid) [Jayaprakash 84, Gruber 67 et leurs références] dans lequel les atomes d'une surface sont empilés comme des cubes sur des sites repérés par l'indice j formant ainsi des colonnes de hauteur z (Fig.V-6-a). Dans ce modèle, les surplombs sont interdits, car ils correspondent à une énergie trop élevée. Le mouvement de diffusion ou de croissance (dépôt ou désorption) se fait atome par atome, proportionnellement à la probabilité ou à la fréquence avec laquelle cet événement a lieu. Cette probabilité est fonction des barrières d'énergie à la surface, sous une forme d'Arrhenius. D'autres variétés de ce modèle sont apparues, tel que le RSOS (Restricted Solid On Solid), où le mouvement se fait non pas par atome simple, mais par crans (kinks) simple. Dans le cas où toutes les tailles de cran sont autorisées, on parle de modèle ASOS (Absolute Solid On Solid). Dans le modèle TSK (Fig. V-6-b), la création d'adatoms sur les terrasses est interdite, tout comme les "surplombs" le long des bords de marches, cependant il permet le mouvement de double, triple, etc, crans. Les crans sont les seules excitations thermiques considérées. Cette approximation est correcte à relativement basse température, puisque l'énergie d'excitation d'un atome ou une lacune d'une terrasse ('défaut') est plusieurs fois plus grande que celle d'un cran. Le modèle TSK est donc correct jusqu'à la température où les excitations de terrasses deviennent significatives. L'écart des marches à la position moyenne est donné par h . Il est important de signaler ici

que, contrairement au modèle TSK, le modèle SOS atomistique tient compte du transport de masse à la surface.

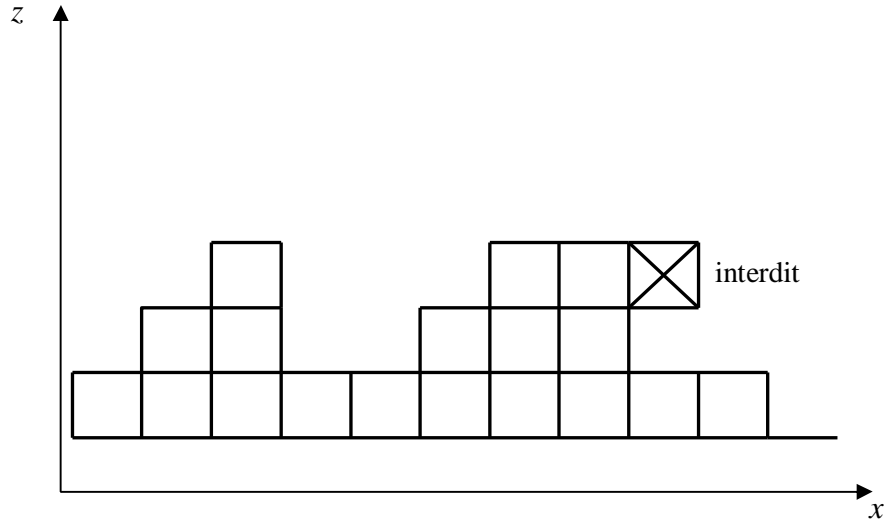


Fig.IV-6-a- Modèle SOS : c'est un modèle discret, l'évolution d'une configuration à l'autre est pilotée par l'énergie de diffusion E_d sur la surface et l'énergie de liaison E_a , entre atomes.

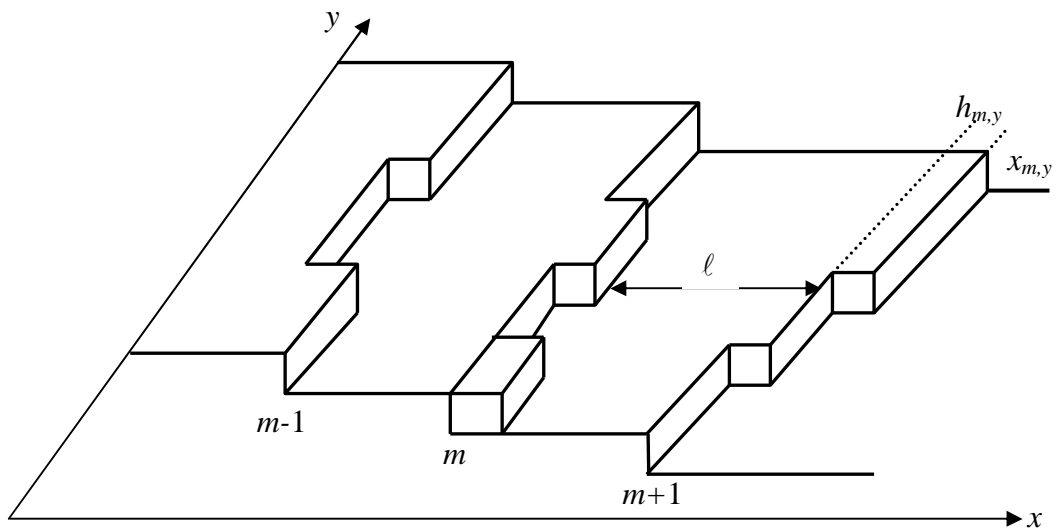


Fig.V-6-b- Modèle TSK : l'écart des marches par rapport à leur position moyenne est donné par $h_{m,y}$. Les fluctuations énergétiques des marches sont pilotées par deux paramètres: l'énergie E_k de formation d'un cran simple et la constante d'interaction entre marches A (pour une interaction en A/ℓ^2)

5. Modélisation théorique des interactions entre marches

Les premières études expérimentales menées pour l'étude des interactions entre marches se sont faites sur des surfaces métalliques [Lapujoulade 94] par diffraction d'Hélium. Dans ces études, la température du point de transition rugueuse a été déterminée à partir de la décroissance de l'intensité d'Hélium réfléchi dans le domaine des hautes températures. Or, la température de transition rugueuse est étroitement liée à l'énergie d'interaction entre marches [Villain 85]. Frenken et al. [Frenken 89] ont observé par STM la rugosité sur des surfaces à marches d'argon et ont interprété ce résultat par une transition rugueuse qu'a subie la surface. Les premières valeurs explicites de l'intensité d'interaction ont été déduites par Wang et al. [Wang 90] en analysant la distribution de la distance entre marches (TWD) sur des surfaces vicinales de Si(111). [Jeong 99] donne une vue d'ensemble pour d'autres travaux expérimentaux sur des semi-conducteurs.

L'analyse de la TWD est basée sur trois modèles théoriques qui continuent de susciter beaucoup de discussions et d'idées controversées. Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe de ces méthodes.

5.1. Théorie du champ moyen

Cette approche est applicable dans le cas des forces d'interaction répulsives fortes. Dans l'approximation du champ moyen, les marches fluctuent dans un potentiel de champ moyen créé par toutes les autres marches. Deux types de potentiel ont été proposés et sont discutés ici.

- Dans la démarche classique basée sur une image proposé par Gruber-Mullins, le puits de potentiel d'interaction est donné par :

$$U(x) = 0 \quad \text{pour } -\ell < x < +\ell$$

et $U(x) = \infty$ autrement

où 2ℓ est la largeur du puits de potentiel. En d'autres termes, une marche fluctue entre deux murs fixes séparés d'une distance égale à deux fois la distance moyenne, $\langle \ell \rangle$, entre les marches (voir Fig.IV-7). Comme les marches ne peuvent pas se croiser, la configuration dans l'espace 2D peut être représentée dans un schéma de fermions sur une ligne à une dimension [Joós 91]. Dans cette approche de champ moyen, l'interaction entre marches est considérée purement entropique, la statistique des fluctuations de la largeur de la terrasse peut être

calculée à partir de la dynamique d'une particule libre (quantique) en mouvement dans une boîte de dimension égale à deux fois la largeur moyenne des terrasses. En écrivant l'équation de Schrödinger en fonction du paramètre sans dimension $s = \frac{x}{\langle \ell \rangle}$, on peut déterminer la fonction d'onde de la particule dans son état fondamental. La densité de probabilité correspondante est équivalente à la probabilité de Gruber-Mullins, $P_{GM}(s)$ de trouver une marche à la position s ($0 < s < \ell$) est donnée par:

$$P_{GM}(s) = \sin^2(\pi s/2) \quad (\text{IV-1})$$

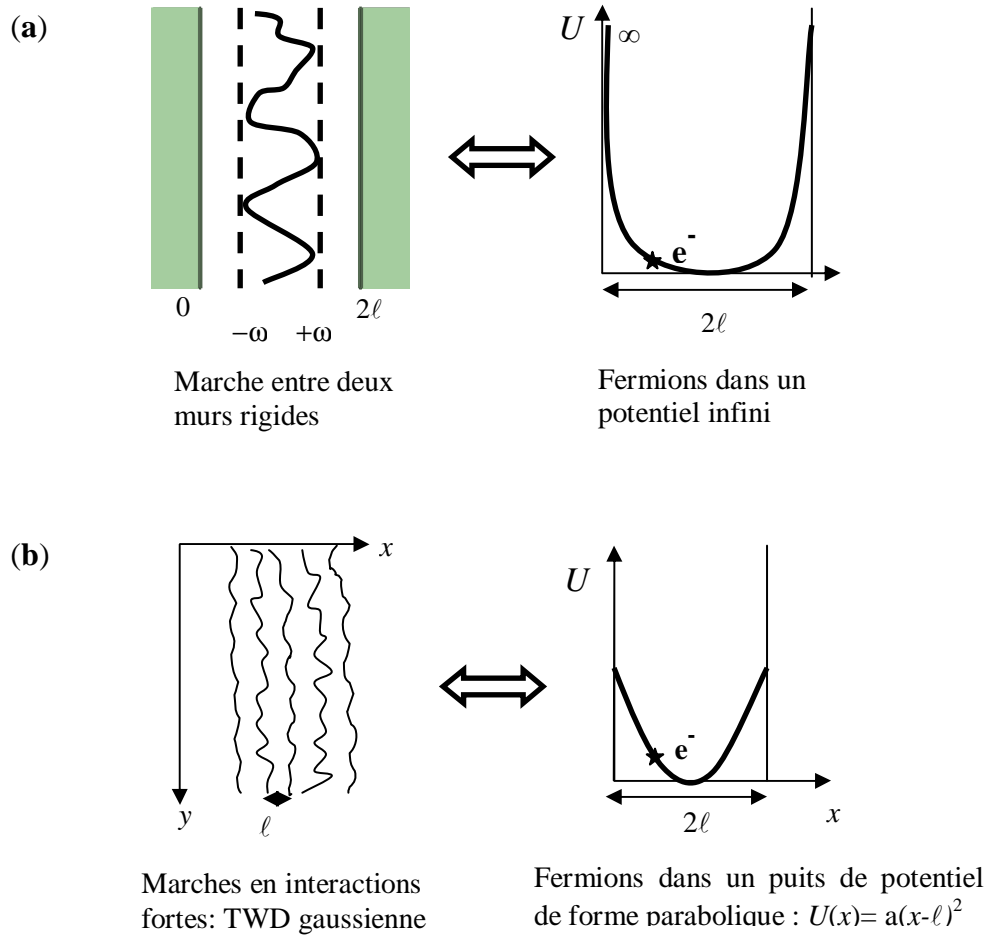


Fig.IV-7- Illustration du modèle de champ moyen : équivalence marches fluctuantes et fermions en interactions dans un puits de potentiel U . (a) marche fluctuante entre deux murs rigides ↔ fermions en interaction dans un potentiel infini, les murs sont distants de 2ℓ où $\ell = \langle L \rangle$ est la largeur moyenne entre marches. L'amplitude des fluctuations 2ω est proportionnelle à l'amplitude du potentiel. (b) ensemble de marches en interaction ↔ fermion en interaction dans un potentiel de forme parabolique due aux forces répulsives intenses.

Pour des interactions répulsives et en tenant compte de la condition de non croisement des marches, le potentiel s'écrit [Bartelt 90] :

$$U(s) = \frac{A}{\langle L \rangle^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(n+s)^2} + \frac{1}{(n-s)^2} - 2n^2 \right], \quad (\text{IV-2})$$

où A est la constante d'interaction et $s=x/\langle L \rangle$. Les marches créant le champ moyen sont indexées par un indice n . Le cas où $n = 1$ correspond aux plus proches voisins.

Dans l'approximation harmonique, $U(x) = \frac{As^2}{\langle L \rangle^2}$, la TWD a une forme gaussienne [Bartelt 92] :

$$P(s) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(s-1)^2}{2\sigma^2}}, \quad (\text{IV-3})$$

où $s = L/\langle L \rangle$, l'intensité de l'interaction, A , est liée à la variance, σ^2 , de la distribution par :

$$\sigma^2 = \frac{K}{A^{1/2}}, \quad (\text{IV-4})$$

où K est une constante.

Cette dernière équation est très importante puisque la connaissance de σ (qui peut être déterminé expérimentalement ou par des simulations numériques comme on va le voir dans la suite), permet d'accéder à l'amplitude de l'interaction entre marches. L'intensité d'interaction adimensionnée \tilde{A} , s'écrit en fonction de la rigidité du bord des marches :

$$\tilde{A} = \frac{A\tilde{\beta}}{(K_B T)^2}, \quad (\text{IV-5})$$

où $\tilde{\beta}$ est la rigidité des marches. On peut ainsi écrire la variance sous une forme plus simple :

$$\sigma^2 = \tilde{K}_{GM} \tilde{A}^{-1/2}, \text{ où } \tilde{K}_{GM} = 1/\sqrt{48}.$$

Notons que la valeur de la constante sans dimension, \tilde{K} , diffère suivant l'approximation adoptée pour calculer le potentiel d'interaction. Dans la littérature, plusieurs groupes ont tenté d'affiner cette constante.

En effet, il faut noter que l'approximation de Gruber-Mullins, présente trois limitations principales : premièrement, les interactions considérées ne tiennent pas compte des marches autres que les plus proches voisines. Ensuite, elle ne tient pas compte de fluctuations des marches voisines (considérés comme des murs fixes) et enfin, le développement limité du

potentiel d'interaction est arrêté au second ordre (approximation harmonique). La première limitation peut être levée en tenant compte des interactions d'une marche donnée avec les autres marches. La relation entre la variance et l'intensité d'interaction conserve la même forme, mais avec une constante de proportionnalité légèrement plus grande (de 4%) :

$\tilde{K}_{GMT} = 1/\sqrt{15/8\pi^2}$ [Einstein 01-b]. Le groupe de Grenoble [Ihle 98, Pierre-Louis 98] a tenu compte de la seconde limitation en précisant que l'approche de Gruber-Mullins sous-estime la variance en minimisant l'intensité des interactions du fait qu'elle ne tient pas compte des forces répulsives dues aux fluctuations de marches voisines. Si les positions des deux marches entourant la marche fluctuante peuvent varier, la variance de la TWD est alors la somme des variances des fluctuations des deux marches qui l'entourent. La constante obtenue par le groupe de Grenoble (GN) est 3.5 fois plus petite que \tilde{K}_{GMT} , soit : $\tilde{K}_{GN} = 1/\sqrt{14.8}$. De plus amples détails des calculs et des interprétations plus exhaustives avec comparaison entre les résultats numériques obtenus par plusieurs groupes sont récapitulés dans [Giesen 00].

Le graphe ci-dessous (Fig.IV-8) montre le comportement de la variance en fonction de l'intensité d'interaction adimensionnée obtenue par les différents modèles cités [Hailu 05].

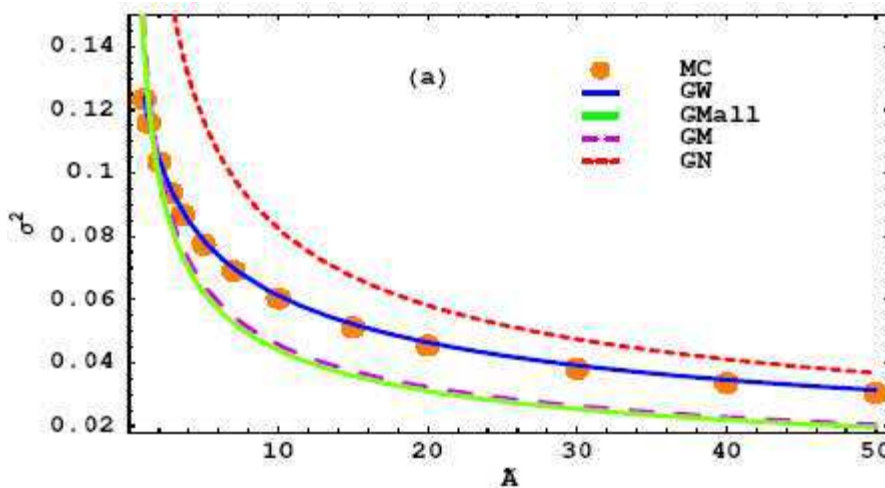


Fig.IV-8- Représentation graphique de $\sigma^2 = f(\tilde{A})$: comparaison de la variance obtenue par simulation Monte Carlo (MC), avec celles obtenues par la distribution de Wigner généralisée (GW), le modèle de Gruber-Mullins en tenant compte que des interactions des premiers proches voisins (GMN), et de toutes les interactions entre marches (GMall), ainsi que la modification apportée par le groupe de Grenoble (GN) [Hailu 05].

Rappelons enfin que tous ces modèles ne sont valables que pour des interactions relativement fortes entre marches. Pour des interactions faiblement répulsives ou attractives, la TWD devient dissymétrique et l'approximation de champ moyen ne convient plus.

En conclusion, les modèles à marche unique permettent de déterminer un ordre de grandeur de l'énergie d'interaction A , tout en étant simple à mettre en œuvre. Cependant, nous avons vu que, d'une part, l'approximation de la marche unique (libre) surestime l'énergie des crans, car elle ne tient pas compte de l'interaction entre marches ; ce modèle ne présente pas également de transition rugueuse et la constante d'interaction, A , est sous-estimée d'un facteur proche de 3. D'autre part, l'approximation harmonique ne permet pas de séparer l'interaction entropique de l'interaction élastique.

5.2. Théorie de la matrice aléatoire (RMT)

La 'théorie des matrices aléatoires' (RMT) [Guhr 98] a été conçue à l'origine par Wigner pour étudier la statistique des valeurs et des vecteurs propres des systèmes quantiques complexes à plusieurs corps. Pour ce faire, l'Hamiltonien du système a été remplacé par un ensemble d'Hamiltoniens (ou matrices des opérateurs H) aléatoires censés décrire les propriétés génériques du système. Cette méthode a été appliquée par la suite avec succès à la description des statistiques spectrales des noyaux atomiques des atomes et des molécules complexes. Pour faire la connexion avec la TWD, on pourrait poser la question suivante : étant donné un ensemble de matrices dont les éléments sont des variables aléatoires, réparties selon une distribution donnée, que peut on dire de la probabilité d'apparition de ces valeurs propres et notamment de la différence entre ces valeurs ? En outre, l'écart entre ces valeurs propres peut être relié à la TWD d'une surface vicinale dans la description marches-fermions en interaction.

La modélisation mathématique de ce problème est la suivante : considérons un ensemble de matrices hermitiennes représentant les hamiltoniens, H , du système de fermions étudiés. Les éléments de ces matrices sont supposés aléatoires, garantissant le maximum d'indépendance statistique. Les seules contraintes sont imposées par les symétries du système : par exemple, le système peut être invariant par renversement du temps et par rapport à une symétrie de rotation (ce qui permet d'écrire : $H_{mn} = H_{nm} = H_{mn}^*$), ou encore invariant par inversion de spin demi-entier tandis que la symétrie de rotation est brisée. En incluant ces conditions, Wigner aboutit à trois ensembles fondamentaux irréductibles de symétrie gaussienne : l'ensemble gaussien-orthogonal (G-O) pour les systèmes invariants par renversement du temps, gaussien-unitaire pour les systèmes non invariants par renversement du temps (G-U) et gaussien-symplectique (G-S) pour les systèmes avec spin. Dans chacun de

ces cas, la fonction densité de probabilité, $P(H)$, s'écrit en fonction de la 'trace des matrices' des N premières puissances de H sous la forme :

$$P(H) = \exp(a + b\text{Tr}(H) + c\text{Tr}(H^2)) \quad (\text{IV-6})$$

où a et b sont deux réels quelconques et c est un réel négatif.

Pour des opérateurs hermitiens à variables aléatoires, la densité de probabilité, $P_{N\rho}$, associée à ces valeurs propres réels E_1, E_2, \dots, E_N est :

$$P_{N\rho} \propto \prod_{1 \leq m < n \leq N} |E_m - E_n|^\rho \prod_l^N dE_l$$

$$P_{N\rho} \propto \prod_{1 \leq m < n \leq N} |E_m - E_n|^\rho \exp(-\frac{1}{2} \rho \sum_{m=1}^n E_m^2 / 2) \quad (\text{IV-7})$$

où $\rho=1, 2$ ou 4 , dépende de la symétrie associé, respectivement, à G-O, G-U ou G-S.

La constante de proportionnalité est choisie de manière à ce que $P_{N\rho}$ soit normalisée à 1.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} P_{N\rho}(E_1, \dots, E_N) dE_1 \dots dE_N = 1$$

L'expression (IV-7) est une forme très célèbre, elle montre d'une part que l'interaction entre les valeurs propres (états énergétiques) est répulsive, et d'autre part que la répulsion croît avec le paramètre ρ .

La fonction dont nous avons besoin pour interpréter les TWD est la distribution de l'espacement entre les valeurs propres qui sont plus proches voisines. Pour pouvoir arriver à une forme exploitable, il faut intégrer sur toutes les valeurs propres, ce qui n'est pas une tâche simple. En 1957, devant le manque de résultats exacts et en se référant au cas $N=2$, Wigner proposa une forme simple de la distribution de l'espacement entre les valeurs propres. Cette formule, qui décrivait initialement le cas où $\rho=1$, a été généralisée pour les trois classes de symétries indiquées précédemment ; elle est connue sous le nom de 'Wigner-surmise' :

$$P(s) = a_\rho s^\rho \exp(-b_\rho s^2). \quad (\text{IV-8})$$

Les constantes, a_ρ et b_ρ assurent la condition de normalisation de $P(s)$ et de son premier moment :

$$\int_0^\infty P(s) ds = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^\infty s P(s) ds = 1 \quad (\text{IV-9})$$

et sont données en termes de la fonction Γ par les formules suivantes [Guhr 98]:

$$a_\rho = \frac{2[\Gamma((\rho+2)/2)]^{\rho+1}}{[\Gamma((\rho+1)/2)]^{\rho+2}} \quad \text{et} \quad b_\rho = \left[\frac{\Gamma((\rho+2)/2)}{\Gamma((\rho+1)/2)} \right]^2 \quad (\text{IV-10})$$

La variance de la distribution, σ^2 , et l'intensité d'interaction, \tilde{A} , sont reliées au paramètre ρ de la TWD via :

$$\sigma^2 = \frac{\rho+1}{2b_\rho} - 1, \quad \tilde{A} = \frac{\rho}{4}(\rho-2) \quad (\text{IV-11})$$

En faisant un développement limité des équations (IV-10) et (IV-11), Richards et al. [Richards 00] ont dérivé des relations approchées qui permettent le passage d'un paramètre à un autre, données par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma^2 &\approx \frac{1}{2}(\rho+1)^{-1} + \frac{1}{8}(\rho+1)^{-2}, \\ \rho &\approx \frac{1}{2}(\sigma^2)^{-1} \left\{ 1 - \frac{3}{2}(\sigma^2)^1 - \frac{3}{4}(\sigma^2)^2 + \frac{7}{24}(\sigma^2)^3 \right\}, \\ \tilde{A} &\approx \frac{1}{16} \left[(\sigma^2)^{-2} - 7(\sigma^2)^{-1} + \frac{27}{4} + \frac{35}{6}\sigma^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV-11bis})$$

Sutherland [Sutherland 71] a montré que des solutions analytiques de (IV-8) existent et sont exactes pour $\rho = 1, 2$, et 4 . Les cas $\rho = 1$ et 4 correspondent, respectivement, aux interactions attractives et répulsives. Pour $\rho = 2$, l'intensité d'interaction A converge et $P_2(s)$ est la distribution de marches sans interaction, elle est égale à la distribution des fermions libres comme on peut le voir sur la figure (Fig.V-9, les trois distributions de Wigner). Une formule heuristique, identique à l'équation (IV-8) dans le cas $\rho = 2$, a été proposée par Ibach [Giesen 97] quelques années plus tôt. Pour toute autre valeur de ρ l'équation (IV-8) sert comme un schéma d'extrapolation entre les cas pour lesquels elle est analytiquement soluble pour, $\rho = 1, 2$, et 4 [Einstein 99]. Comme Einstein et Pierre-Louis l'ont remarqué [Einstein 99], l'équation (IV-8) devrait être valable dans la gamme qui va des marches sans interaction ($\rho = 2$) jusqu'aux interactions modérées ($\rho = 4$). Dans ce cas, la TWD est considérablement dissymétrique et le modèle de Wigner (eq.V-8) serait une approche meilleure que l'approximation gaussienne (eq.IV-3). Pour des interactions fortes entre marches, la TWD expérimentale est quasi-symétrique. Dans ce cas, la conjecture de Wigner se confond avec la distribution gaussienne (symétrique) qui donne des résultats très satisfaisants. Dans les réf. ([Einstein 99], [Giesen 00], [Richards 00]), le lecteur plus curieux peut trouver une analyse détaillée des différents régimes d'interaction.

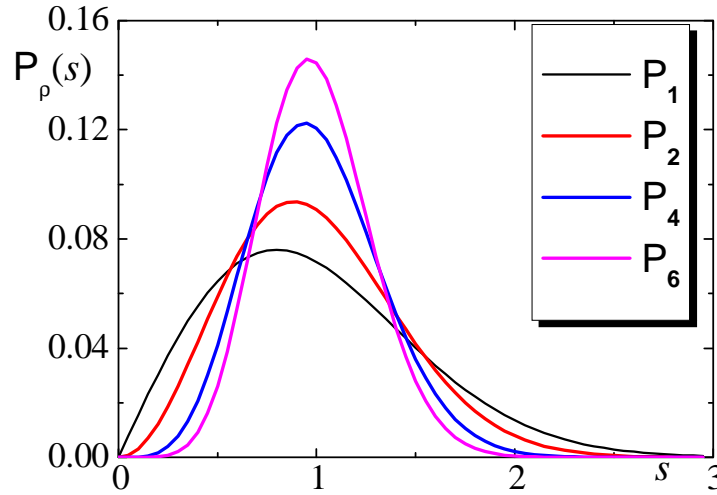


Fig.IV-9- Représentation de la fonction de Wigner P_ρ pour des interactions répulsives ($\rho=4, 6$), répulsion entropique ($\rho=2$) et pour des interactions attractives ($\rho=1$). Pour $\rho=2$ ou 1, la courbe de Wigner est nettement dissymétrique. Pour des grandes valeurs de ρ , elle est très proche d'une gaussienne.

5.3. Descriptions 'fermionique' : *Equivalence entre un ensemble de marches fluctuant et une assemblée de particules quantiques (fermions) en interaction dans un potentiel à une dimension*

Le comportement d'un ensemble des marches décrit précédemment (voir §.4) est équivalent, du fait de la condition de non croisement des marches, à l'évolution au cours du temps d'une assemblée de fermions en interaction sur une ligne. Cette équivalence a été établie, pour la première fois, par P.G. de Gennes [Gennes 68] dans le cas d'objets linéaires sans interaction et a été étendue au cas d'objets en interaction par Bartelt et al. [Bartelt 92]. L'équivalence entre les deux modèles, quantique et thermodynamique, présente un grand intérêt puisque le modèle de fermions en interaction dans un potentiel qui varie en A/l^2 (avec l , la distance entre fermions) ou modèle de Calogier-Sutherland [Sutherland 71], est exactement soluble. Dans ce modèle, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \sum_{i>j} \frac{\tilde{A}}{(x_i - x_j)^2}, \quad (\text{IV-12})$$

avec x_i la position du fermion i et \tilde{A} la constante d'interaction.

Sans entrer dans les détails des calculs, Sutherland a montré que l'énergie de l'état fondamental associé à cet Hamiltonien, s'écrit:

$$E_{\text{fond}} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{3l_0^3}, \quad (\text{IV-13})$$

pour une assemblée de fermions sans interaction.

La solution du problème de fermions en interaction est plus complexe (système de N fermions disposés sur un anneau de circonférence $L=N.l_0$), l'énergie d'interaction par unité de longueur s'écrit [Sutherland 71] :

$$E_f(N) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\lambda^2 \pi^2}{3l_0^3} \left(1 - \frac{1}{N^2} \right) \quad (\text{IV-14})$$

où λ est relié à la constante d'interaction g par :

$$2\lambda(\lambda - 1) = \tilde{A} \quad \text{ou bien} \quad \lambda = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1 + 2\tilde{A}}) \quad (\text{IV-15})$$

Dans les deux cas, on retrouve bien la dépendance en $1/l_0^3$ de l'énergie libre d'interaction entre marches. Cependant, Eric Le Goff [Le Goff 99] a remarqué que l'interaction entre un fermion et ses propres images après n tours d'anneau est manquante dans l'équation de Sutherland (IV-14). Pour tenir en compte de toutes les interactions, un terme additionnel égal

à : $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{3l_0^3} \frac{\lambda(\lambda - 1)}{N^2}$, doit être ajouté à l'équation de Sutherland (IV-14), ce qui donne pour

l'énergie totale, l'équation exacte [Le Goff 99-03] :

$$E_f(N) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 \lambda}{3l_0^3} \left(\lambda - \frac{1}{N^2} \right). \quad (\text{IV-15bis})$$

L'équivalence avec le système de marches, se fait en identifiant la rigidité du bord des marches $\tilde{\beta}(\theta = 0, T) = k_B T a / b^2(T)$ à la masse m des fermions ; la direction le long des marches, à un temps imaginaire découpé en intervalle, et l'énergie thermique $k_B T$, à la constante de Planck \hbar . Avec cette équivalence, l'énergie de l'état fondamental du système de fermions devient l'énergie libre d'interaction entre marches à la température T :

$$F_{\text{int_mar}}(T) = \frac{\delta_{\text{mar}}(T)}{l_0^3}, \quad (\text{IV-16})$$

où $\delta_{\text{mar}}(T) = \frac{\pi^2}{6} k_B T b^2(T) \lambda_{\text{mar}}^2$ et $\lambda_{\text{mar}} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4A}{k_B T b^2(T)}} \right).$

La solution n'est donc connue que dans le domaine : $A \geq -\frac{k_B T b^2(T)}{4}.$

Ce modèle est très important car il est exactement soluble, il permet donc de valider toute autre méthode de résolution pour un système décrit par l'Hamiltonien (IV-12). Cependant, il faut noter qu'il existe une grande différence entre le modèle de Calogero-Sutherland et un système de marches. En effet, les positions des marches sont discrètes (sites

atomiques) tandis que le modèle des fermions est continu. Sans discrétisation du problème, le modèle des fermions ne présente pas de transition rugueuse pour une interaction répulsive. Il n'est a priori valable que pour $T > T_R$ (T_R est la température de transition rugueuse). En rétablissant l'invariance conforme du système dans l'état critique ($T > T_R$), E. Le Goff et al. [Le Goff 00-03] ont apporté une méthode de solution numérique du problème d'une assemblée de fermions en interaction sur sites. Techniquement, la solution est obtenue par diagonalisation numérique d'une matrice de transfert pour un système fini de N fermions (séparés en moyenne d'une distance l , Nl étant la taille totale du système). La plus grande valeur propre de cette matrice finie et le vecteur propre associé donnent respectivement l'énergie propre et l'état propre du système fini. Le calcul pour quelques valeurs de N (typiquement $N=2$ à 5) permet l'extrapolation au système infini en utilisant la variation exacte en $1/N^2$. Le modèle sur site ainsi corrigé présente une transition rugueuse applicable pour toute température ($T > T_R$ et $T < T_R$) en accord avec les autres modèles (modèle capillaire) [Le Goff 00-03].

5.4. La conjecture de Wigner (WS)

Historiquement, l'équation (IV-8), est le résultat des efforts qui ont été faits pour décrire la distribution des écarts en énergie des niveaux nucléaires, obtenus à partir des valeurs propres des Hamiltoniens représentés par des matrices aléatoires. Cette démarche (voir § 5-2), a permis d'aboutir aux trois classes de symétrie gaussiennes : orthogonale, unitaire et symplectique. En se basant sur ces trois symétries, les arguments de Wigner permettent de retrouver l'équation (IV-8) pour les trois symétries, respectivement, $\rho = 1, 2$ ou 4 . Dans cette équation, le seul paramètre ajustable, ρ , est relié à l'intensité de l'interaction, A , via :

$$\tilde{A} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{\rho}{2} - 1 \right) \quad (\text{IV-17})$$

La description de la TWD par une équation, de type (IV-8), a connu un très grand succès dans la communauté scientifique car, à part sa simplicité, elle fournit une excellente approximation mathématique décrivant assez bien des cas physiques réels. Cependant, la connexion entre la distribution de l'espacement des niveaux d'énergie et la distribution spatiale des distances qui séparent des fermions en interaction mutuelle répulsive (de type $1/l^2$) dans un espace unidimensionnel reste un constat fondamentalement mystérieux. Cette équation montre, entre autres, l'apparition des cas particuliers qui n'ont, à priori, rien d'exceptionnel (intrinsèquement). Pourtant, ils décrivent assez bien certains systèmes physiques. En effet,

même si le cas $\tilde{A} = 0$ ($\rho = 2$) correspond à un cas réel bien connu (fermion libre), il n'y a aucune raison spécifique de considérer le cas particulier $\tilde{A} = 2$ ($\rho = 4$) pour décrire les interactions répulsives. Comment peut-on expliquer les valeurs négatives de A (particulièrement $\tilde{A} = -1/4$ ou $\rho = 1$) pour des interactions attractives dont on ne connaît pas les origines ou la signification physique exacte? Les réponses à ces questions restent ouvertes.

5.5. La conjecture de Wigner généralisée (GWS)

Dans le modèle de Calogero-Sutherland (et l'équivalence entre le mouvement des fermions sur une ligne et celui des marches atomiques sur une surface cristalline), il n'y a, à priori, aucune raison pour que l'intensité de l'interaction, A , prenne les trois valeurs particulières citées précédemment correspondant à $\rho = 1, 2, 4$. Cependant, la généralisation de l'équation de Wigner (IV-8) pour toute valeur arbitraire de ρ a permis de fournir une meilleure justification de la TWD, que les modèles Gaussiens préexistants pour interpréter, aussi bien les résultats de simulations numériques, que les mesures de la TWD expérimentales. Là par contre, il n'y a aucun argument de symétrie tel que celui utilisé par Wigner pour justifier la forme de l'équation (IV-8) ; en plus, les arguments utilisant le modèle des Hamiltoniens à une seule particule n'ont pas été suffisants [Richards 05].

De manière générale, pour des interactions entre marches modérées ($3 < \rho < 5$), il est observé que la forme des TWDs expérimentales n'est en très bon accord ni avec l'approximation de champ moyen, ni avec la conjecture de Wigner. Néanmoins, elles donnent toutes les deux des résultats satisfaisants (mais pas suffisants). Ces deux modèles (Gaussien et de Wigner) ont été appliqués à l'analyse des TWDs de surfaces vicinales de cuivre par Giesen et Einstein, qui en font une comparaison [Giesen 00], ou de surfaces vicinales de platine [Einstein 01-a].

En résumé, les TWDs expérimentales sont décrites correctement avec une fonction de Wigner (une gaussienne ne conviendrait pas) tant que les interactions ne sont pas trop fortes ($\rho < 3$). Elles peuvent être bien décrites par une gaussienne pour des interactions plus fortes (voir §.2 du chapitre V sur les TWDs hors équilibre).

Dans le paragraphe suivant, une étude analytique basée sur la dérivation d'une équation de Fokker-Planck, à partir de l'équation de Langevin du problème, sera présentée en détail suivie d'une comparaison avec les résultats de simulations Monte-Carlo cinétiques.

Cette nouvelle approche, développée récemment par Pimpinelli et al. [Pimpinelli 05] et qu'on estime celle la plus compréhensive jusqu'à maintenant, assure le couplage entre la description mathématique (théorie des matrices aléatoires) et une description plus physique (dynamique des particules) du problème de fluctuation des marches d'une surface vicinale. Cette démarche consiste en un va et vient entre la description continue et discrète des marches.

5.6. Application de l'approche de Fokker-Planck à l'évolution de la TWD

Afin d'aboutir à la TWD d'un ensemble de marches en fluctuation, le raisonnement suivi par Pimpinelli et al. [Pimpinelli 05] est basé sur la résolution de l'équation de Fokker-Planck (FP) du système, ce qui a permis d'étendre la conjecture de Wigner à des situations hors équilibre et de montrer comment évolue la TWDs, initialement hors équilibre, vers un état d'équilibre stationnaire. Nous avons préféré exposer cette approche de façon exhaustive, pour que les détails des calculs soient présentés avec le plus de précision possible, ce qui permet de voir entre autres les approximations utilisées dans cette approche, ses points forts et éventuellement ses faiblesses. Nos résultats de simulations Monte Carlo cinétique sont directement comparés avec la TWDs théorique prédite par cette approche. Cette comparaison a permis de montrer le réel pouvoir prédictif de cette démarche théorique et d'en déduire certains résultats importants.

Dans cette approche, le point de départ est le modèle de Dyson qui décrit le mouvement brownien d'un gaz coulombien [Guhr 98]. Rappelons que ce modèle, élaboré par Dyson en 1962 [Dyson 62], est basé sur l'analogie entre la théorie des matrices aléatoires (RMT) et le modèle d'un gaz de Coulomb; à savoir un 'gaz' de N particules classiques sur une ligne, confinées dans un potentiel harmonique et en interaction avec un potentiel ayant une forme logarithmique :

$$V(\{x_n\}) = \sum_{n=1}^N x_n^2 - \frac{1}{2} \sum_{k>n} \ln(x_k - x_n)^2 \quad (\text{IV-18})$$

Le modèle du gaz de Coulomb aide, entre autres, à comprendre les propriétés de fluctuation spectrale des systèmes conservatifs plus complexes. En outre, les symétries légèrement brisées, agissant comme des perturbations sur les propriétés conservatives, peuvent être interprétées à l'aide d'un modèle dynamique tel que le modèle du mouvement brownien, dans lequel les niveaux du spectre d'énergie se comportent comme N particules soumises, hormis

leur répulsion mutuelle, à des forces dissipatives [Guhr 98]. Dans ce modèle, la position x_i d'une particule obéit aux équations de Langevin suivantes :

$$\dot{x}_i = -\kappa_i + \sum_{i \neq j} \frac{\hat{\rho}}{x_i - x_j} + \sqrt{\Gamma} \eta, \quad (\text{IV-19})$$

où $\hat{\rho}(\propto \rho)$ est la 'charge' d'une particule et η une fonction de corrélation delta appelée encore '*bruit blanc*'. Le premier terme est dû à un potentiel de confinement harmonique, le second est un terme de couplage dû aux interactions coulombiennes répulsives.

Cette équation de Langevin, peut être écrite comme étant la somme d'une force déterministe et d'un bruit :

$$\dot{x}_i = F(x_i) + \sqrt{\Gamma} \eta \quad (\text{IV-20})$$

Les deux premiers termes de droite de l'équation (IV-19) représentent la partie déterministe de la force agissant sur la $i^{\text{ème}}$ particule qu'on peut écrire aussi sous la forme :

$$F(x_i) = -\kappa_i - \sum_{k>i} \frac{\hat{\rho}}{x_k - x_i} + \sum_{i>q} \frac{\hat{\rho}}{x_i - x_q}, \quad (\text{IV-21})$$

De même, nous pouvons écrire des équations similaires aux équations (IV-20) et (IV-21) pour la $(i+1)^{\text{ème}}$ particule,

$$\dot{x}_{i+1} = F(x_{i+1}) + \sqrt{\Gamma} \eta \quad (\text{IV-22})$$

$$F(x_{i+1}) = -\kappa_{i+1} - \sum_{k>(i+1)} \frac{\hat{\rho}}{x_k - x_{i+1}} + \sum_{(i+1)>q} \frac{\hat{\rho}}{x_{i+1} - x_q} \quad (\text{IV-23})$$

Dans le cas des interactions entre marches, il est opportun de trouver une équation où la variable dynamique est la distance qui sépare deux particules voisines : $w_m \equiv x_{m+1} - x_m$.

Si l'on soustrait l'équation (IV-21) de l'équation (IV-23), on obtient :

$$\dot{w} = F(x_{i+1}) - F(x_i) + \sqrt{2\Gamma} \eta \quad (\text{IV-24})$$

où l'on a :

$$F(x_{i+1}) - F(x_i) = \left(-\kappa_{i+1} - \sum_{k>(i+1)} \frac{\hat{\rho}}{x_k - x_{i+1}} + \sum_{(i+1)>q} \frac{\hat{\rho}}{x_{i+1} - x_q} \right) - \left(-\kappa_i - \sum_{k>i} \frac{\hat{\rho}}{x_k - x_i} + \sum_{i>q} \frac{\hat{\rho}}{x_i - x_q} \right) \quad (\text{IV-25})$$

En regroupant les termes contenant, $x_{i+1} - x_i = w_i$, après les avoir distingués des autres termes, nous trouvons :

$$F(x_{i+1}) - F(x_i) = -\gamma(x_{i+1} - x_i) - \hat{\rho} \left[\frac{-2}{x_{i+1} - x_i} + \sum_{k>(i+1)} \left(\frac{1}{x_k - x_i} - \frac{1}{x_k - x_{i+1}} \right) + \sum_{i>q} \left(\frac{1}{x_{i+1} - x_q} - \frac{1}{x_i - x_q} \right) \right] \quad (\text{IV-25bis})$$

Les deux derniers termes peuvent s'écrire comme suit :

$$\sum_{k>i+1} \frac{x_{i+1} - x_i}{(x_k - x_{i+1})(x_k - x_i)} + \sum_{i>q} \frac{x_{i+1} - x_i}{(x_{i+1} - x_q)(x_i - x_q)}$$

Le but est d'aboutir à une équation ne dépendant que d'une seule variable dynamique, w_i , i.e. de la distance séparant deux particules voisines situées en x_i et x_{i+1} . Pour cela, il faut découpler la force des autres variables. On suppose, dans un esprit de champ moyen, que toutes les particules, à l'exception de celles situées à w_i , sont fixées à leur valeur moyenne $\langle w \rangle$. Donc, nous pouvons écrire les dénominateurs de la dernière équation comme suit :

$$\langle (x_k - x_{i+1})(x_k - x_i) \rangle_{st} = \langle w^2 \rangle (k - i - 1)(k - i),$$

$$\langle (x_{i+1} - x_q)(x_i - x_q) \rangle_{st} = \langle w^2 \rangle (i - 1 - q)(i - q).$$

Les valeurs moyennes (spatiales) sont prises dans l'état stationnaire.

De plus, en faisant le changement de variable suivant : $k - i = r$, $q - i = r'$, les deux sommes dans l'équation (IV-25) se simplifient et s'écrivent sous la forme :

$$\frac{x_{i+1} - x_i}{\langle w^2 \rangle_{st}} \left[\sum_{r>0} \frac{1}{(r+1)r} + \sum_{r'>0} \frac{1}{(r'+1)r'} \right] \quad (\text{IV-26})$$

Sachant que, $\sum_{n=1}^N \frac{1}{(n+1)n}$ tend vers 1 quand N tend vers l'infini, l'équation de Langevin à une

seule variable, la distance qui sépare deux particules ou largeur de terrasses, qui obéit à l'équation différentielle stochastique :

$$\dot{w} = -2 \left[\left(\frac{\gamma}{2} + \frac{\hat{\rho}}{\langle w^2 \rangle_{st}} \right) w - \frac{\hat{\rho}}{w} \right] + \sqrt{2\Gamma} \eta \quad (\text{IV-27})$$

Cette dernière équation est connue sous le nom de '*processus de Rayleigh*' [Van Kampen 92, Stratonovich 63] dans le cas où $\sqrt{2\Gamma} = \hat{\rho}$.

Maintenant, le but est de convertir l'équation (IV-27) en une équation de Fokker-Planck qui admet comme solution stationnaire l'équation de Wigner (IV-8).

La distribution de largeurs des terrasses, $P(w)$, solution de l'équation de Langevin (IV-27), vérifie l'équation de Fokker-Planck suivante [Van Kampen 92] :

$$\frac{\partial P(w,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial w} \left\{ \left[\left(\gamma + \frac{2\hat{\rho}}{\langle w^2 \rangle} \right) w - \frac{2\hat{\rho}}{w} \right] P(w,t) \right\} + \Gamma \frac{\partial^2 P(w,t)}{\partial w^2} \quad (\text{IV-28})$$

En traitant γ comme paramètre, permettant d'assurer la normalisation de la solution (self-consistent), posons $2\hat{\rho} = \rho\Gamma$, et $\gamma = \Gamma / \langle w^2 \rangle$, la fonction de Fokker-Planck peut s'écrire sous cette forme :

$$\frac{\partial P(w,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial w} \left\{ \left[\left(\frac{(\rho+1)\Gamma}{\langle w^2 \rangle} \right) w - \frac{2\hat{\rho}}{w} \right] P(w,t) \right\} + \Gamma \frac{\partial^2 P(w,t)}{\partial w^2} \quad (\text{IV-29})$$

En fonction de la variable adimensionnée $s = w / \langle w \rangle_{st}$, nous reconnaissons à partir de la fonction de Wigner, que $\langle s^2 \rangle = (\rho+1) / 2b_\rho$ [Einstein 99]. Avec le changement de variable adimensionnée, $\tilde{t} = \Gamma t / \langle w \rangle^2$, la fonction de Fokker-Planck (IV-29) s'écrit finalement :

$$\frac{\partial P(s,\tilde{t})}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial}{\partial s} \left[\left(2b_\rho s - \frac{\rho}{s} \right) P(s,\tilde{t}) \right] + \frac{\partial^2 P(s,\tilde{t})}{\partial s^2}. \quad (\text{EFP}) \quad (\text{IV-30})$$

Avant de résoudre l'équation de Fokker-Planck (EFP), faisons quelques remarques importantes :

- L'équation (IV-30) peut être considérée comme une version du champ moyen de l'équation multidimensionnelle de Fokker-Planck, établie pour étudier le gaz de Coulomb :

$$\frac{\partial P(\{x_n,t\})}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\partial P(\{x_n,t\})}{\partial x_i} + \frac{x_i}{a^2} P(\{x_n,t\}) \right] - \sum_{i \neq j} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\rho}{x_i - x_j} P(\{x_n,t\}) \right] \quad (\text{IV-31})$$

A une dimension, la quantité $\gamma^{-1} = a^2$, est la variance de la distribution stationnaire. Narayan et Shastry [Narayan 93] ont montré que le modèle de Calogero-Sutherland est équivalent au modèle de Dyson pour le mouvement brownien, dans le sens où la solution de l'équation de Fokker-Planck multidimensionnelle (IV-31) peut être considérée comme étant la probabilité associée à la fonction d'onde, $\psi(\{x_n\},t)$, d'un ensemble de particules en interaction. Cette fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger avec un temps imaginaire déduite à partir de l'Hamiltonien de Calogero-sutherland, de manière qu'on puisse écrire :

$$P(\{x_n\},t) = \psi(\{x_n\},t) \psi_0(\{x_n\},t) \quad (\text{IV-32})$$

En plus, si on définit : $U(s) = b_\rho s^2 - \rho \ln(s)$, (IV-33)

et en utilisant la transformation : $\psi(s, \tilde{t}) = P(s, \tilde{t}) \exp[U(s)/2]$, l'équation de Fokker-Planck se transforme en une équation auto-adjointe (ou équation de Schrödinger avec un temps imaginaire) comme suit :

$$\frac{\partial \psi(s, \tilde{t})}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial}{\partial s} \left[b_\rho^2 (s^2 - 1) + \frac{\rho(\rho-1)}{2s^2} \right] \psi(s, \tilde{t}) + \frac{\partial^2 \psi(s, \tilde{t})}{\partial s^2}. \quad (\text{IV-34})$$

Cette équation reproduit l'approximation à 1 corps effectif du modèle de Calogero-Sutherland [Richards 05]

- Remarquons que dans l'équation (IV-30), il n'y a pas de paramètre temps explicite ; l'évolution du système est déterminé par la définition du temps de Fokker-Planck \tilde{t} , donc le temps caractéristique τ est : $\langle w \rangle_{st}^2 / \Gamma$. Ainsi, les propriétés dynamiques du système doivent être incluses dans Γ , introduit dans l'équation (IV-19).

6. Résolution de l'équation de Fokker-Planck

Pour résoudre l'équation (IV-30), il faut spécifier la distribution initiale en s_0 . En procédant par séparation des variables, Stratonovich [Stratonovich 63] avait exprimé les fonctions propres spatiales en terme de polynômes de Laguerre. Après certaines manipulations mathématiques [Montroll 79], et en prenant comme distribution initiale une distribution delta centrée sur s_0 , $P(s_0, 0) = \delta(s - s_0)$, Pimpinelli et al. [Pimpinelli 05] ont trouvé l'expression suivante :

$$P(s, \tilde{t} | s_0) = 2\tilde{b}_\rho \frac{s^{\alpha+1}}{\tilde{s}_0^\alpha} I_\alpha(2\tilde{b}_\rho s \tilde{s}_0) \exp[-\tilde{b}_\rho (s^2 + \tilde{s}_0^2)], \quad (\text{IV-35})$$

où $\alpha = (\rho - 1)/2$, $\tilde{b}_\rho \equiv b_\rho / (1 - e^{-\tilde{t}})$, $\tilde{s}_0 = s_0 \exp(-\tilde{t}/2)$ et I_α est la fonction de Bessel de 1^{er} type modifiée. Pour des temps assez longs, $\tilde{t} \rightarrow \infty$, la variable, $\tilde{s}_0 \rightarrow 0$, tandis que \tilde{b}_ρ et s restent tous deux finis. En utilisant la valeur limite de $I_\alpha(x) \sim (x/2)^\alpha / \Gamma(\alpha + 1)$ $x \rightarrow 0$

et les définitions de a_ρ et b_ρ , on trouve [Pimpinelli 05] :

$$P(s, \tilde{t} | s_0) \cong \frac{a_\rho s^\rho}{(1 - e^{-\tilde{t}})^{(\rho+1)/2}} \exp[-s^2 b_\rho / (1 - e^{-\tilde{t}})] \quad (\text{IV-36})$$

Cette expression confirme le fait qu'à un temps suffisamment long, toute dépendance en s_0 disparaît et que l'équation (IV-35) s'approche effectivement de l'équation (IV-8).

D'autres cas spécifiques peuvent être envisagés, par exemple le cas d'une surface avec mise en paquets des marches où la distribution initiale peut être prise égale à une fonction exponentielle ou une distribution delta centrée autour d'une valeur spécifique de largeur de terrasses : $P(s_0, 0) = \delta(s_0)$. La relaxation des marches dans le cas d'une surface après recuit, est un cas aussi important à étudier. Pour cela il suffit d'intégrer l'équation (VI-35) en supposant qu'un changement brusque de température (au cours du recuit), entraîne un changement rapide du paramètre ρ_0 vers ρ [Pimpinelli 05]. Dans la section suivante, nous n'allons étudier que le premier cas, c'est-à-dire une surface parfaitement taillée avec des marches rectilignes, mais nous intéresserons à l'orientation des marches par rapport à l'angle de coupe. En plus de sa simplicité de mise en équation, ce cas particulier présente un intérêt physique spécifique dans le sens où il constitue un exemple fondamental à comprendre avant d'étudier d'autres situations plus complexes. Pour plus de précisions, nous allons expliciter la forme que prend la TWDs, l'expression analytique du temps de Fokker-Planck et sa signification physique. Des simulations Monte-Carlo seront à l'appui pour l'interprétation des résultats théoriques.

7. Applications au cas spécifique : surface vicinale parfaite

7.1. Cas des marches orientés dans la direction (001)

Dans cette partie, nous allons présenter nos résultats Monte-Carlo qui nous ont permis de faire une comparaison avec les résultats du calcul théorique développé précédemment. Nous proposons également une expression analytique du temps de relaxation, qui décrit très bien la cinétique de relaxation des marches vers l'équilibre. La dynamique des marches est discutée d'un point de vue énergétique de création et d'annihilation des crans en bord de marches.

Dans le cas d'une surface vicinale parfaite à $t = 0$, la distribution initiale est une fonction delta centrée autour de la largeur de terrasses moyenne, $P(s_0, 0) = \delta(s_0 - 1)$, donc la solution normalisée de l'équation (IV-35) s'écrit sous la forme [Montroll 79] :

$$P(s, \tilde{t}) = 2\tilde{b}_\rho s^{\alpha+1} e^{\alpha\tilde{t}/2} I_\alpha(2\tilde{b}_\rho \tilde{s}) \exp[-\tilde{b}_\rho (s^2 + e^{-\tilde{t}})] \quad (\text{IV-37})$$

Nous allons nous intéresser principalement à la variance $\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$, où μ_1 et μ_2 sont respectivement le premier et le second moment de la distribution, donnés par:

$$\mu_1 = \frac{\Gamma\left(\frac{\rho+2}{2}\right) {}_1F_1\left(\frac{\rho+2}{2}, \frac{\rho+2}{2}, \tilde{b}_\rho e^{-t}\right)}{\Gamma\left(\frac{\rho+2}{2}\right) \tilde{b}_\rho^{1/2} \exp(\tilde{b}_\rho e^{-t})} \quad \text{et} \quad \mu_2 = \frac{\rho+1}{2\tilde{b}_\rho} + e^{-\tilde{t}}. \quad (\text{IV-38})$$

${}_1F_1$ est la fonction hypergéométrique de Kummer modifiée [Pimpinelli 05].

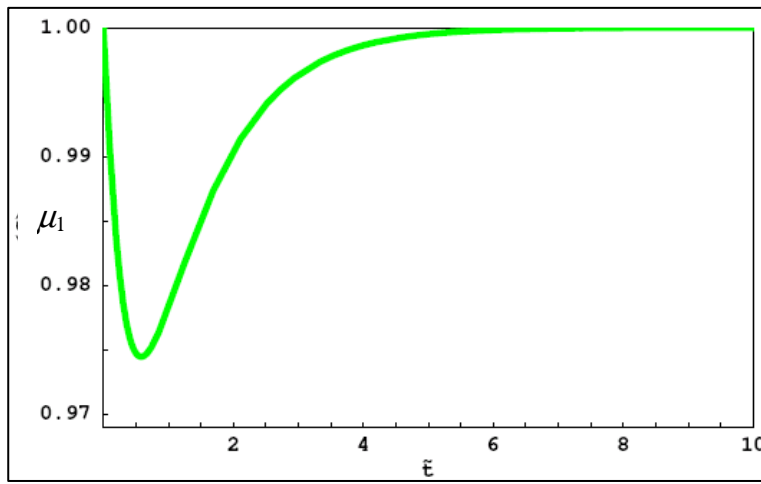


Fig.IV-10- Représentation graphique du premier moment de la TWD prédit par l'équation (IV-38) pour $\tilde{A} = 0$, $\rho = 2$ [Hailu 05].

La représentation graphique de $\mu_1(\tilde{t})$ (Fig.V-10), montre que le premier moment varie en fonction du temps d'une manière un peu particulière. Il décroît très rapidement de 1 vers environ 0.975 autour de $\tilde{t} = 1$, puis revient progressivement vers 1. Pimpinelli et al. ont attribués ce comportement à un artifice de calcul dû à l'approximation du champ moyen utilisé lors de la dérivation de l'équation de Fokker-Planck ou plus probablement à une force de dérive implicite dans l'équation (IV-27). Quoiqu'il en soit, nous supposons que $\mu_1 = 1$, c'est à dire que cet effet n'affecte pas qualitativement la variance de la TWD, qui prend alors la forme suivante :

$$\sigma^2(\tilde{t}) = \sigma_\infty^2 (1 - e^{-\tilde{t}}) \quad (\text{IV-39})$$

où $\sigma_\infty^2 = s^2 > -1 = [(\rho+1)/2b_\rho] - 1$ et $\tilde{t} = t/\tau$.

Une forme plus générale de l'expression de la variance de la distribution, en dehors de $\mu_1 = 1$, peut s'écrire sous la forme :

$$\sigma^2(\tilde{t}) = \sigma_w^2(1 - e^{-\tilde{t}}) \quad (\text{IV-40})$$

Par cette approche de Fokker-Planck, nous arrivons finalement à l'équation importante (IV-40), dans le sens où cette quantité est une grandeur mesurable aussi bien à partir des données expérimentales qu'à partir des simulations numériques. Cette formule constitue le point de départ de tous nos calculs numériques.

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter nos résultats de simulations Monte-Carlo cinétique, qui nous ont permis de tester la validité de la démarche théorique que nous venons de développer. Pour cela, il suffit de confronter la variance issue des simulations numériques avec celle prédite par la théorie (éq.IV-40).

7.1.1. Modélisation numérique de la TWD

Les simulations Monte-Carlo que nous avons faites sont basées sur le modèle Solid-On-Solid (SOS). Les processus cinétiques considérés dans ce modèle comportent les événements d'attachement/détachement des atomes en bord des marches et la diffusion sur les terrasses mais excluent la désorption sur la surface (négligeable dans nos conditions de simulation). Ces deux événements sont réalisés avec une probabilité proportionnelle respectivement à $\exp(-N_i E_a / k_B T)$ et $\nu_0 \exp(-E_d / k_B T)$. N_i étant le nombre des premiers proches voisins latéraux d'un atome et E_a est la barrière d'énergie d'attachement/détachement des atomes en bord des marches, E_d étant la barrière de diffusion sur les terrasses, $k_B T$, l'énergie thermique et ν_0 est la fréquence de diffusion (ou fréquence de saut d'un site atomique à un site voisin). La surface initiale est une surface vicinale (surface à marches) parfaite orientée dans la direction (100), dont les marches sont parfaitement droites. Comme nous l'avons signalé précédemment, cette morphologie n'est évidemment pas propre de l'équilibre. Par excitation thermique, et sous l'effet des répulsions entropiques et des interactions élastiques et/ou dipolaires, les atomes du bord des marches se mettent à bouger, ce qui se traduit par une fluctuation de ces marches autour de leurs positions moyennes (si les interactions sont 'modérées').

L'objectif recherché étant de comprendre la dynamique du mouvement des marches. Pour cela, nous allons procéder ainsi :

- déterminer la distribution d'équilibre de la TWD.
- rechercher l'expression analytique de la constante du temps de relaxation des marches vers l'équilibre numériquement et essayer de lui donner une interprétation physique.
- déduire les processus cinétiques limitant la dynamique des marches.

7.1.2. Paramètres des simulations

La surface initiale est représentée, dans notre algorithme, par une matrice de dimension 2 telle que la longueur des marches est $L_y = 10\,000$, le nombre des marches est fixé à $N_t=5$, tandis que pour la largeur des terrasses, nous avons utilisé plusieurs valeurs, $L=4, 6, 8, 10, 15$ (site), i.e. que la dimension de la matrice de simulation dans la direction, x , perpendiculaire aux marches, L_x , varie entre 20 et 75 sites atomiques. Des conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les deux directions x et y . Les barrières d'énergie sont choisies telles que: $0.3 < E_a < 0.42$ eV et $0.9 < E_d < 1.1$ eV. La température est $520K < T < 580K$, et varie par pas de 10 K. Des tests préliminaires ont été faits pour évaluer l'effet des ces paramètres sur l'incertitude des résultats finaux. Ainsi, dans cet intervalle de température, nous nous attendons à ce que les effets de dimension finie (en particulier la longueur des marches dans la direction y (Fig.IV-10bis)) soient non significatifs pour être sûrs que nos calculs peuvent être considérés statistiquement comme étant assez représentatifs.

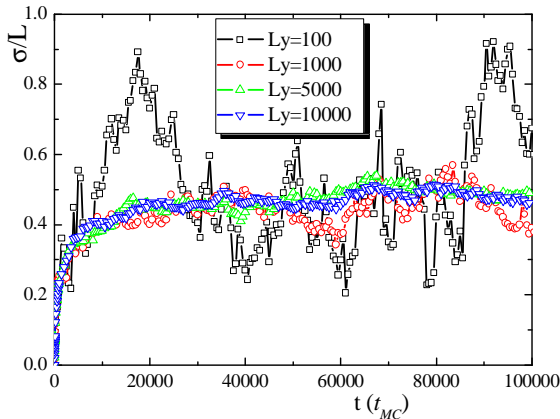


Fig.IV-10bis- Effet de taille finie des marches sur la précision des mesures: fluctuations de la variance de la TWD pour plusieurs valeurs de la longueur des marches, L_y . $L=6$, $T=580$ K, $E_a=0.35$ eV, $E_d=1$.eV.

A $t=0$, les marches sont parfaitement équidistantes. Puis, sous l'effet de l'énergie thermique, les marches fluctuent et leur position évolue en fonction du temps. Une image (ou configuration) de la surface est enregistrée régulièrement chaque fois que $t = t_{MC}$ (t_{MC} = unité de temps MC définie ci-dessous). L'enregistrement se termine au bout d'un temps de calcul 'réel' plus ou moins long qui peut varier entre quelques heures jusqu'à une dizaine de jours et dépend principalement de la température de la surface et des barrières énergétiques, c'est à

dire, lorsque nous estimons que le système atteint son état d'équilibre stationnaire (i.e. la variance de la distribution ne varie plus dans le temps). A ce moment là, l'exploitation des données peut ainsi commencer. L'information probablement la plus importante que l'on peut extraire à partir de 'photos' de ces surfaces stockées à des intervalles de temps équidistants, est la distribution des largeurs des terrasses (TWD), d'où on déduit la variance σ^2 à un instant précis (une surface donnée) et son évolution temporelle.

L'unité du temps Δt est choisie telle que, la probabilité, $Pb(\Delta t)$, pour qu'un événement de diffusion ait eu lieu entre l'instant t et l'instant $(t + \Delta t)$ est proportionnelle à $\exp(-\Delta t \cdot F_{tot})$, où F_{tot} est la fréquence total de tous les évènements de diffusion possibles. Soit donc :

$$\Delta t = -\text{Log}[Pb(\Delta t)]/F_{tot} \quad (\text{IV-41})$$

$Pb(\Delta t)$, est un nombre aléatoire compris entre zéro et 1, tiré au hasard à chaque mouvement d'un atome choisis proportionnellement à sa probabilité d'apparition qui suit une loi d'Arrhenius définie précédemment. Un compteur de temps, t_{MC} , incrémente le temps de relaxation à chaque évènement de diffusion d'une quantité Δt . Dans la suite, $t_{MC} = 100$ (s), sera utilisée comme l'unité de mesure du temps dans nos simulations pour le cas des surfaces à l'équilibre.

Des tests préliminaires sont nécessaires pour minimiser le bruit, quand on calcule les fonctions qui nous intéressent, en faisant varier un des paramètres et en fixant les autres. Une moyenne sur plusieurs simulations (avec les mêmes paramètres) est parfois nécessaire pour avoir un bon lissage des courbes. Notons que dans ce type de simulation, le temps de calcul est un facteur limitant. En effet, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est souvent très long. Néanmoins, on se contente parfois d'une seule simulation lorsque le lissage est assez bon et dans tous les cas, nous estimons que cela n'a pas beaucoup de conséquence sur les résultats définitifs comme on va le voir.

7.1.3. Résultats des simulations

Cette étude est basée sur la détermination de la TWD pour extraire les informations concernant la dynamique des marches. Nous allons voir d'une part, qu'il y a une différence intrinsèque dans la nature des interactions entre les marches, fluctuantes à l'équilibre stationnaire, selon leur orientation par rapport à la pente de la surface. D'autre part, nous allons montrer que la constante du temps, déduite à partir des données numériques par un fit

de la fonction de corrélation temporelle prédite par le formalisme de Fokker-Planck, a une forme effective (une signification physique réelle) qui pouvait être liée à un processus atomistique limitatif dans les simulations [Hamouda 07, Soumis à PRB].

a. Variance de la TWD, constante du temps de relaxation

La quantité qui permet de faire une comparaison entre les données expérimentales et les données numériques est typiquement la variance de la distribution des largeurs des terrasses.

Nous avons vu (§.7.1) que, dans le cas où la surface initiale est une surface vicinale parfaite (marches parfaitement droites, régulièrement espacées, voir Fig.IV-12), la théorie prédit une expression de l'écar-type, σ , sous la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_{sat} \sqrt{1 - e^{-t/\tau}} \quad (\text{IV-42})$$

Dans nos simulations, σ_{sat}^2 est la variance de saturation de la TWD (à l'équilibre stationnaire) et τ est le temps de relaxation vers cet état d'équilibre. Elle est reliée à l'intensité du bruit blanc, $\sqrt{\Gamma}$, dans l'équation de Langevin (pour la position des marches) par la relation : $\sigma_{sat}^2 \approx \langle w \rangle^2 / \Gamma$.

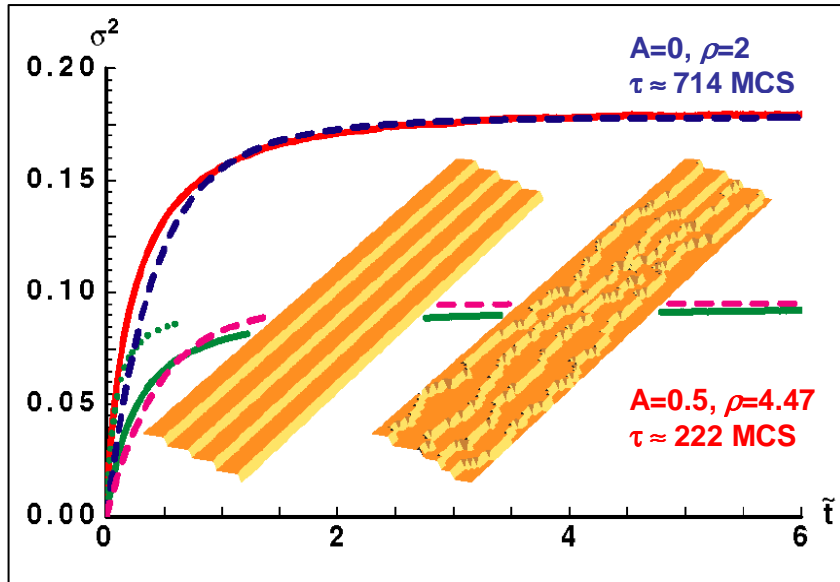


Fig.IV-11- Effet de l'intensité de la répulsion, A , entre marches sur la variance de la TWD : la constante de temps décroît avec l'intensité d'interaction. L'ajustement avec l'équation (IV-42) (trait continu) est en très bon accord avec le modèle TSK des simulations Monte Carlo (trait discontinu) [Pimpi 2005].

Puisque la constante de temps n'entre pas de manière explicite dans la force du bruit blanc (dans l'équation de Langevin), un objectif principal de ces investigations et d'un point de vue fondamental, une démarche productive de notre approche, est de montrer que τ correspond à un temps ayant une signification physique concrète. Pratiquement, seules,

les simulations MC cinétiques permettent d'examiner ce type de problème. Pimpinelli et al. [Pimpinelli 05] ont utilisé l'algorithme de Metropolis pour étudier le modèle TSK (Terrace-Step-Kink) d'une surface. Ils ont trouvé un ajustement satisfaisant de l'équation (IV-42) dont ils déduisent la constante du temps $\tau \approx 714$ MCS, où MCS désigne l'unité de temps de simulation Monte-carlo par site, lorsqu'il n'y a que les répulsions entropiques entre marches, donc $A = 0$ ou $\rho = 2$; tandis que $\tau = 222$ MCS en introduisant des interactions répulsives d'intensité $A = 0.5$, soit : $\rho = 4.47$. De même, la constante de saturation de la variance pour t infini, est en très bon accord avec la valeur théorique prédite par l'équation (IV-39) pour $\rho = 2$: $\sigma_{\infty}^2 = \langle s^2 \rangle - 1 = [(\rho + 1)/2b_{\rho}] - 1 \approx 0.18$. Enfin, ce résultat est, qualitativement, concordant avec le fait que, Γ , doit croître (donc τ décroître) quand ρ augmente [Pimpi 05].

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats des calculs plus complets de la constante du temps, où nous avons utilisé des simulations MC cinétiques, basées sur le modèle SOS (Solid-On-Solid), plutôt que l'algorithme de Metropolis, qui utilise le modèle TSK (Terrace-Step-Kinks), ainsi nous avons un réel transport de masse.

b. Signification physique de la constante du temps τ

Initialement séparées d'une distance L , les marches fluctuent autour de leur position moyenne $\langle w \rangle = L$. La figure (Fig.IV-12) montre l'évolution de la variance de la TWD en fonction du temps durant la relaxation des marches à partir de leur position initiale vers leur position d'équilibre stationnaire. Comme prédit par la formule (IV-42), la variance suit une croissance exponentielle. Elle croît relativement assez vite de zéro pour d'atteindre une valeur constante, s_{sat} , au bout d'un temps caractéristique τ plus ou moins long dépendant des paramètres de simulation. La connaissance de la dépendance de τ en fonction des ces paramètres permet, en principe, de déterminer et de comprendre les différents mécanismes qui contribuent à la cinétique de relaxation des marches [Hamouda 07-a].

Le but consiste donc à déterminer la loi de cette dépendance. Comme dans notre modèle numérique, les événements de diffusion suivent une loi d'Arrhenius, on s'attend à priori à ce que la variance suive elle aussi, une forme exponentielle. La variable de proportionnalité doit dépendre de $\langle w \rangle^2$ et de la fréquence de diffusion ν_0 , soit :

$$\tau = \tau(\langle w \rangle^2, \nu_0, \varepsilon/k_B T) \quad (IV-44)$$

L'expression explicite de l'équation (IV-44) sera déterminée en faisant varier un paramètre de la simulation tout en fixant les autres.

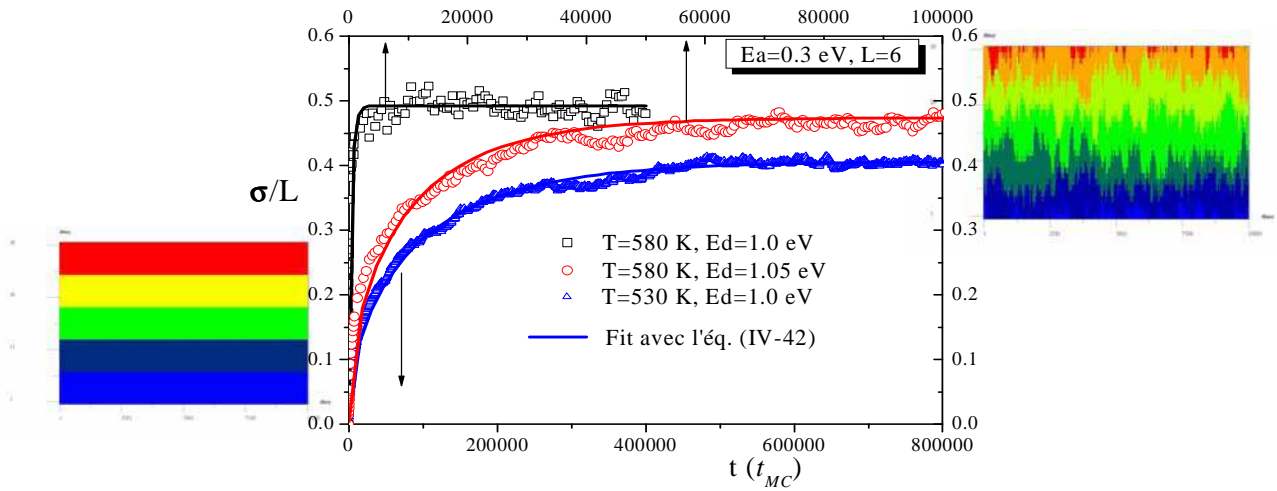


Fig.IV-12- Relaxation des marches : évolution de la variance de la TWD en fonction du temps durant la relaxation des marches à partir de leur position initiale (marches parfaitement droites) vers leur position d'équilibre stationnaire (marches en fluctuation autour de leurs positions d'équilibre stationnaire). La variance obtenue par des simulations MC (symboles) est ajustée par une équation de type IV-42 (trait plein). Les trois courbes diffèrent par un seul paramètre de simulation. Les paramètres maintenus fixes sont : $L_x \times L_y = 30 \times 1000$, $L=6$, $E_a=0.3$ eV.

- Dépendance en fonction de la température τ (T)

Pour déterminer la dépendance de la constante du temps vis-à-vis de l'énergie d'activation thermique (ou de la température), nous allons fixer E_d et E_a respectivement à 0.35 eV et 1.0 eV, la température T varie entre 520K et 580K. Le résultat est représenté sur la figure (Fig.IV-13) en coordonnées semi-logarithmiques. On en déduit la loi suivante :

$$\tau = C_T \exp(\varepsilon/k_B T)$$

où $C_T = (8.71 \pm 0.25) \cdot 10^{-13} s$, cette constante est à comparer à la valeur théorique,

$$\frac{\langle w \rangle^2}{4\nu_0} = 9 \cdot 10^{-13}, \text{ l'écart relatif est de 3\% avec la valeur prévue.}$$

De plus, $\varepsilon = (2.037 \pm 0.01) eV$ est à comparer à $E_d + 3E_a = (1 + 3 \times 0.35) eV = 2.05 eV$.

Compte tenu des incertitudes, la constante de temps en fonction de l'énergie thermique a la forme :

$$\tau \propto \exp(\varepsilon/k_B T) \quad (\text{IV-45})$$

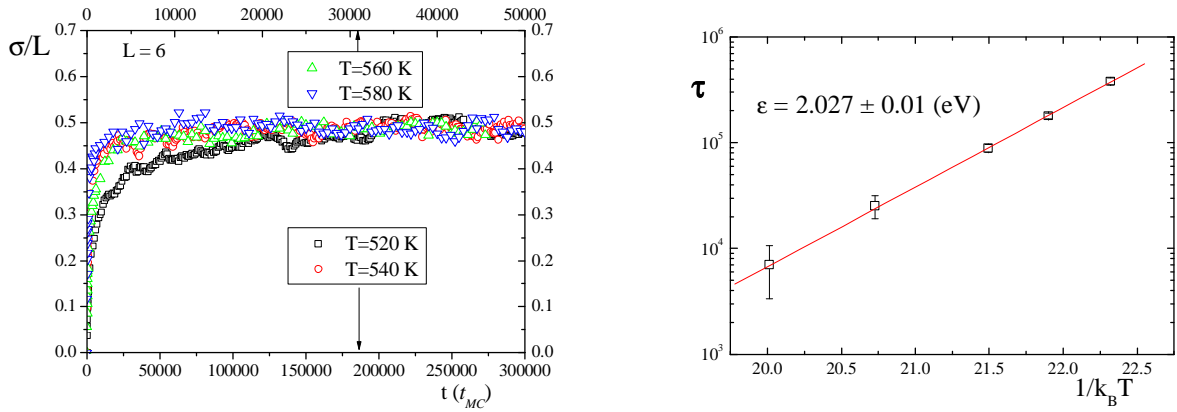


Fig.IV-13- (a) Evolution temporelle de la variance de la TWD représentée pour quatre valeurs de la température T , (b) constante du temps de relaxation τ en fonction de $1/k_B T$, avec $L_x \times L_y = 30 \times 1000$, $L=6$, $E_d=1$. eV, $E_a=0.35$ eV et $T=520$ K, 530 K, 540 K, 560 K, 580 K

- Dépendance en fonction de l'énergie $\tau(\epsilon)$

Nous avons varié la barrière de l'énergie de diffusion E_d en fixant la barrière d'énergie de liaison entre deux atomes, $E_a = 0.35$ eV, la température $T=580$ K ($1/k_B T \approx 20$ eV $^{-1}$), la largeur initiale des terrasses, $L=6$, et la fréquence de saut (ou fréquence de diffusion) est toujours fixée à $\nu_0 = 10^{13}$ Hz. La figure (Fig.IV-14-a) montre qu'en échelle semi-logarithmique, la constante du temps τ suit une loi linéaire avec ϵ . Le fit avec une droite donne une pente, $\alpha_d = (19.84 \pm 0.4)$ eV $^{-1} \cong 1/k_B T$, sachant que $1/k_B T \approx 20$ eV $^{-1}$, et une constante de proportionnalité : $C_d = (12 \pm 0.54) \cdot 10^{-6}$ s, ce qui permet d'écrire :

$$\tau(E_d) = C_d \exp(n_d E_d / k_B T),$$

avec $n_d = \alpha_d / k_B T = (0.99 \pm 0.02) \cong 1$, ce qui signifie que la cinétique de relaxation est proportionnelle à l'énergie de diffusion E_d .

Par la suite, nous avons fixé $E_d = 1.0$ eV et nous avons varié E_a . Comme précédemment, nous avons pu écrire la constante du temps sous la forme :

$$\tau(E_a) = C_a \exp(n_a E_a / k_B T).$$

De même, nous avons trouvé une pente $\alpha_a = (58.89 \pm 2.15)$ eV $^{-1} \cong 3/k_B T$ et $C_a = (4.36 \pm 0.15) \cdot 10^{-6}$ s.

La cinétique de relaxation est, à présent, proportionnelle à 3 fois l'énergie de liaison puisque : $n_a = \alpha_a / k_B T = (2.95 \pm 0.10) \cong 3$, ce qui nous permet d'écrire la constante du temps, en fonction de l'énergie d'activation ainsi :

$$\tau(\varepsilon) \propto \exp[(E_d + 3E_a) / k_B T] \quad (\text{IV-46})$$

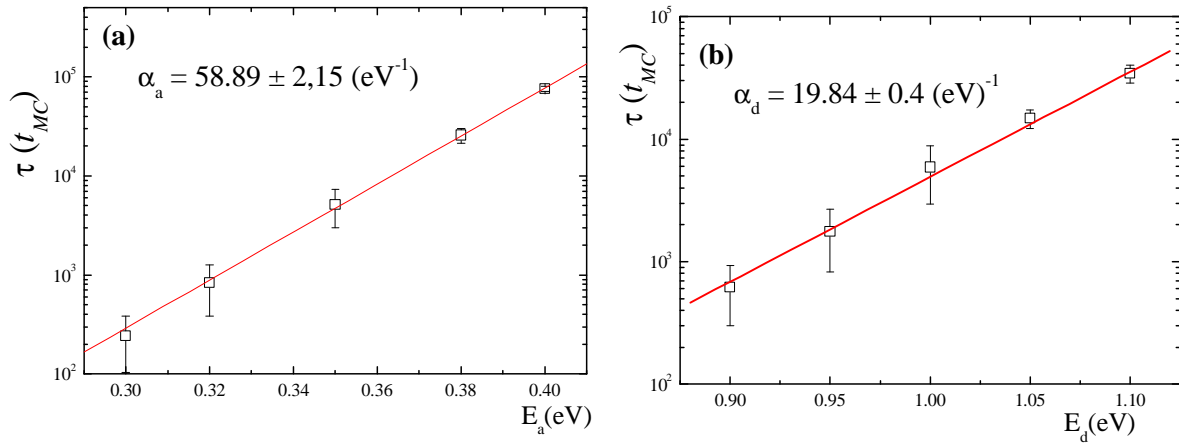


Fig.IV-14- Constante du temps de relaxation τ : (a) en fonction de l'énergie de liaison, E_a , en fixant $E_d=1.eV$ et (b) en fonction de l'énergie de diffusion, E_d , en fixant $E_a=0.35 eV$. Ces comportements sont déduits à partir des mesures de l'évolution temporelle de la variance de la TWD. Pour les deux figures nous avons : $L_x \times L_y = 30 \times 1000$, $L=6$ et $T=580 \text{ K}$,

- Dépendance en largeur de terrasses $\tau(L)$

Pour déterminer la dépendance du temps de relaxation en fonction du carré de la largeur initiale des terrasses L^2 ($\approx \langle w \rangle^2$: largeur moyenne des terrasses à l'équilibre), nous avons fait varier la largeur initiale des terrasses entre 4 et 15 (site), tous les autres paramètres sont fixes : $L=6$, $T=580 \text{ K}$, $E_d=1.eV$ et $E_a=0.35 eV$. Les simulations numériques (Fig.IV.15) confirment bien une variation linéaire en fonction de $\langle w \rangle^2$, en effet nous avons trouvé que :

$$\tau(\langle w \rangle^2) = (131 \pm 17) \langle w \rangle^2 \quad (\text{IV-47})$$

cette pente est à comparer avec la valeur théorique : $\frac{\exp(\varepsilon/k_B T)}{4\nu_0} = 159$

Notons que nous retrouvons bien la valeur numérique 124, si dans l'expression théorique précédente, nous utilisons l'énergie $\varepsilon = 2.027 eV$, déduite du fit (voir Fig.IV-13-b) au lieu de la valeur théorique, $E_d + 3E_a = 2.05 eV$.

Nous arrivons donc à l'expression suivante :

$$\tau = \tau_0 \exp(\varepsilon/k_B T) \quad (\text{IV-47})$$

où $\tau_0 = \langle w \rangle^2 / 4\nu_0$ et $\varepsilon = 1.E_d + 3.E_a$ (IV-48)

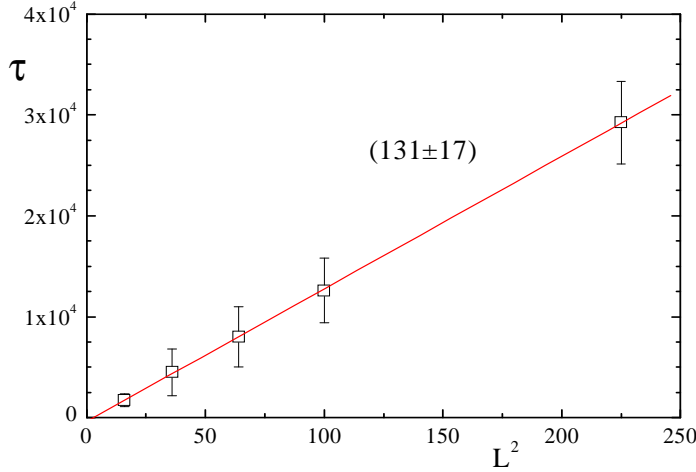


Fig.IV-15- Constante du temps de relaxation τ en fonction du carré de la largeur initiale des terrasses, L . Les autres paramètres sont maintenus fixes : $T = 580$ K, $E_d = 1.0$ eV et $E_a = 0.35$ eV

7.1.4. Discussion

- $n_d = 1$ et $n_a = 3$ montre que la barrière d'énergie effective aux processus d'attachement/détachement, varie comme $(E_d + 3E_a)$. Ce qui signifie que la dynamique des marches est déterminée par une loi où l'extraction d'un atome d'une marche droite faisant rompre 3 liaisons. Ceci est, en effet, le processus de diffusion le plus lent comparé aux autres, puisqu'il est réalisé avec une probabilité plus faible que le processus qui consiste à rompre deux liaisons (atome de crans) ou une liaison simple (atome en bord de marche), créant une paire de crans plutôt que le processus prétendu, avec une énergie $(E_d + 2E_a)$ dans lequel un atome laisse (ou crée) un seul cran en quittant une position crantée dans une marche. Une explication possible, consiste à supposer que les crans doivent être formés au début du processus de relaxation, ce qui nécessite le détachement d'atomes des marches initialement parfaitement droites. Que se passe-t-il si nous partons d'une surface contenant initialement des crans? D'autres réflexions suggèrent que l'équilibre des marches nécessite la création de nouveaux crans, indépendamment de l'état initial. Ceci implique, encore une fois, les détachements d'atomes à trois liaisons. Pour vérifier ces suggestions, nous avons calculé le temps de relaxation en partant d'une surface orientée toujours dans la direction [001], mais initialement riche en crans. Comme précédemment, nous avons varié l'énergie de liaison E_a entre 0.3 eV et 0.4 eV en gardant E_d fixé à 1.0 eV, les résultats sont regroupés sur la figure

(Fig.IV-16). Si les atomes à trois voisins sont fixes, on trouve une pente égale à (40.18 ± 2.7) eV^{-1} , ce qui signifie un facteur $n_a=2$. Cependant, si les atomes à trois voisins sont libres de bouger, nous avons trouvé une pente égale à (60.99 ± 7.1) eV^{-1} , soit un facteur $n_a=3$. Nous avons placé uniquement trois points sur la figure car nous n'avons noté aucune différence du temps de relaxation par rapport au cas des marches parfaitement droites. Notons enfin, lorsque les atomes à trois voisins sont immobiles, une diminution de la constante de saturation de la variance de la TWD et une augmentation significative du temps de relaxation, τ , signe de la difficulté rencontrée par les marches pour atteindre un état d'équilibre thermique stable.

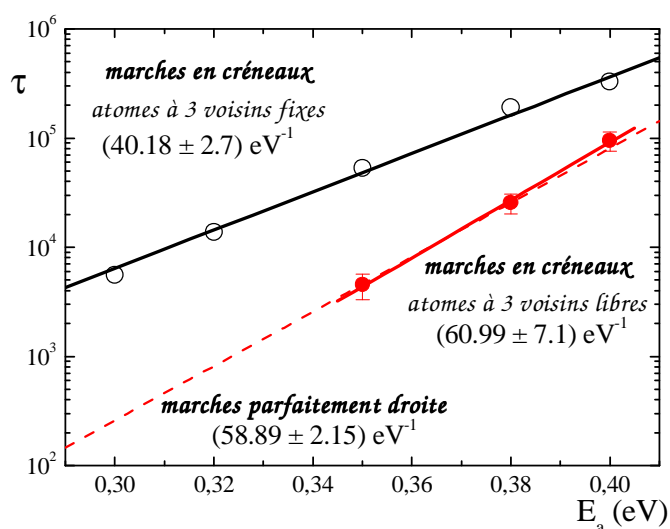


Fig.IV-16- Constante du temps de relaxation τ en fonction de l'énergie de liaison E_a pour des marches (001) : comparaison entre les marches en créneaux dans le cas où les atomes à 3 voisins sont maintenus fixes (resp. libre), par rapport aux marches initialement parfaitement droites. Mêmes paramètres de simulation que ceux de la Fig.IV-14-a.

7.2. Autres cas particuliers

Le cas des marches parfaitement droites est un cas idéal pratiquement impossible à retrouver dans la nature. Les surfaces réelles contiennent souvent des défauts plus ou moins nombreux selon la nature du cristal (système cristallographique) et les conditions dans lesquelles il a été préparé (orientation des marches, angle de coupe, température). Le type de défauts le plus répandu sur les surfaces vicinales et celui qui nous intéresse le plus ici, ce sont les crans. Une question qui se pose : que se passe-t-il si initialement les marches ne sont pas parfaitement droites et présentent des crans ? Autrement dit, quel est le rôle joué par ces crans dans la cinétique de relaxation des marches ? A priori, nous nous attendons à ce que la cinétique de relaxation soit limitée non pas par le détachement des atomes à trois voisins (rompant 3 liaisons) comme nous venons de voir pour les marches (001) parfaitement droites, mais plutôt par le mouvement de détachement des atomes à deux voisins (i.e. en position de

cran, rompant 2 liaisons seulement). Nous allons voir aussi si la densité des crans par marche, joue un rôle particulier.

- Cas des marches orientées (001) en créneaux

Nous avons travaillé au départ avec une faible densité de cran, soit 5 crans par marche. Le nombre de marches et leur largeur initiale sont les mêmes que ceux choisis précédemment. Nous avons trouvé pratiquement le même résultat obtenu avec des marches initialement ne contenant aucun cran. C'est-à-dire que la variation du temps de relaxation en fonction de l'énergie de liaison, E_a , est une droite sensiblement confondue avec celle obtenue précédemment (marches parfaitement droites), soit une pente voisine de 60 eV. Ceci veut dire encore, que la pente adimensionnée par $k_B T$, est égal à 3 et non pas à 2 comme nous pensions. Nous avons supposé que cela peut être dû au fait que la densité de crans par marche est très faible pour que ces dernières puissent jouer un rôle déterminant dans le processus de relaxation. Nous avons alors multiplié le nombre des crans par 100, soit 500 crans par marche et nous avons refait les simulations et le calcul du temps de relaxation en fonction de l'énergie de liaison E_a . Le résultat obtenu est représenté sur la figure (Fig.IV-17-b), où nous avons gardé l'ancienne pente (58.89 ± 2.15) pour pouvoir comparer. L'ajustement des nouvelles valeurs numériques de τ (en échelle semi-log) avec une droite, donne une pente très voisine de la précédente, soit : 57.68 ± 4.46 . Cependant, elle a subi une translation vers le haut d'environ $2.65 \approx \sqrt{7}$, c'est-à-dire que le temps de relaxation est devenu plus long. Nous pouvons remarquer également une augmentation de la constante de saturation σ_{sat} de la TWD de ~ 0.5 à environ 0.7 (Fig.IV-17-a), soit une croissance de 40 %.

Comment peut on expliquer cela? C'est-à-dire le fait que les marches contiennent ou non, initialement des crans, n'a pas modifié le processus atomistique limitant la dynamique de relaxation des marches vers l'équilibre/stationnaire malgré le fait que la cinétique de relaxation est devenue, par ailleurs, plus lente. Pour pouvoir arriver à une explication, nous avons essayé d'analyser la morphologie des marches pendant les premiers instants du thermalisation. A notre grande surprise, nous avons remarqué que les terrasses ont tendance à uniformiser leur largeur par un mouvement de détachement des atomes des crans (kinks) pour devenir plus ou moins droites, malgré la persistance de quelques creux ou atomes isolés. Ce n'est qu'après une première **phase transitoire** « d'uniformisation » ou d'alignement du bord des marches que la phase d'équilibrage proprement dite aura lieu. Autrement dit, tout se passe comme si la vraie phase d'équilibrage commence de l'état où les marches sont relativement droites et parallèles. L'existence de ce temps transitoire, explique bien l'augmentation du

temps de relaxation (décalage de la courbe vers le haut) observé sur la (Fig.IV-17-b) pour les marches légèrement inclinées et riches en crans par rapport aux marches parfaitement droites.

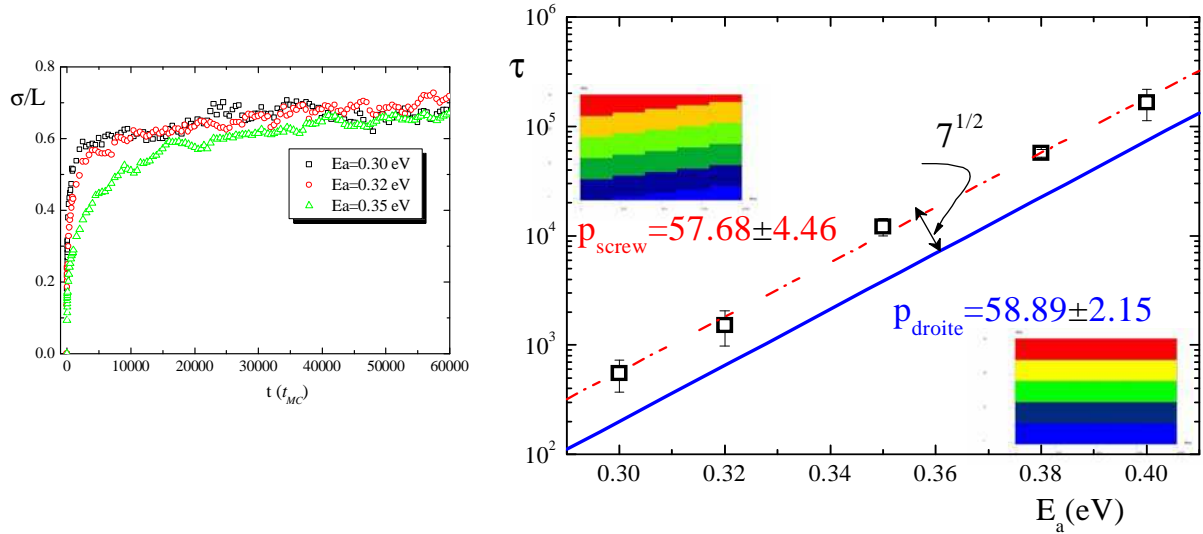


Fig.IV-17- Cas des marches (001) : (a) racine carré de la variance de la TWD, $\sigma(t)$ et (b) constante du temps de relaxation τ en fonction de l'énergie de liaison E_a : comparaison entre les marches initialement inclinées (screw), et parfaitement droites (straight). Mêmes paramètres de simulation que ceux de la Fig.IV-14-a.

Pour finir, notons que la représentation graphique des histogrammes de la TWD, passe progressivement, d'une distribution de Dirac (marches équidistantes, uniformément distribuées) à $t=0$ vers une distribution proche d'une gaussienne à l'équilibre stationnaire. Cette distribution est très bien approximée par une fonction de Wigner (éq. IV-8) avec $\rho = 2$, ce qui est équivalent, dans l'approximation fermionique (vue précédemment), à des marches sans interactions autres que les fluctuations entropiques (nous revenons sur ce point dans le chapitre V).

Examinons maintenant le cas des marches inclinées de 45° et riches en crans. C'est l'exemple des marches orientées dans la direction (110) qu'on peut rencontrer dans les surfaces vicinales du cuivre, par exemple (voir chapitre-II).

- Cas des marches (110) en zigzag

Nous avons utilisé une matrice 300×300 , les autres paramètres de simulation restent inchangés par rapport au cas des marches (001). Nous avons regroupé les courbes

représentatives de l'évolution temporelle de la variance pour 6 valeurs de l'énergie de liaison : $0.3 \text{ eV} < E_a < 0.42 \text{ eV}$, sur la figure (Fig.IV-18-a).

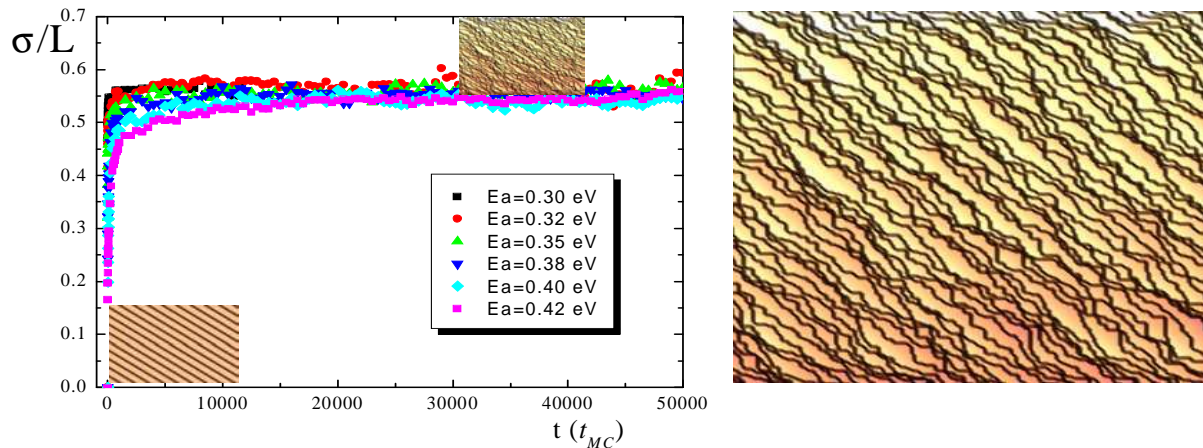


Fig.IV-18-a- Cas des marches (110) en zigzag : à droite, la racine carrée de la variance de la TWD, $\sigma(t)$ tracée en fonction de plusieurs valeurs de l'énergie de liaison E_a , avec : $L_x \times L_y = 300 \times 300$, $T = 580 \text{ K}$, $E_d = 1. \text{ eV}$. A gauche, l'image d'une surface relaxée pour $E_a = 0.35 \text{ eV}$.

Avant de faire une étude quantitative, comme celle qu'on a fait pour les marches (001), notons quelques remarques qualitatives :

- nous avons obtenu un très bon lissage de l'ensemble des courbes par comparaison avec tous les autres résultats trouvés jusqu'ici.
- le temps de relaxation des marches (110) vers l'état d'équilibre stationnaire est considérablement diminué par rapport au cas des marches (001).
- une convergence très nette de toutes les courbes, de $\sigma(t)$, vers une constante de saturation égale à 0.55, cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue pour les marches d'orientation (001).

L'analyse quantitative, analogue à celle faite précédemment, montre que l'ajustement de l'écart-type, σ , par une fonction du type (IV-42) : $\sigma_0 \sqrt{1 - e^{-t/\tau}}$, n'est pas tout à fait satisfaisant et notamment tout au début de la relaxation des marches (t assez petit). Ce qui fait que les valeurs de τ sont sous estimées, surtout pour les énergies de liaison les plus élevées ($E_a \geq 0.35 \text{ eV}$). Nous avons alors réfléchi à une autre expression de σ sous la forme suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \frac{(t/\tau)^{1/2}}{1 + (t/\tau)^{1/2}} \quad (\text{IV-49})$$

Après avoir refait le fit avec cette dernière fonction, nous avons effectivement trouvé globalement un meilleur ajustement que celui trouvé précédemment, même si, dans ce cas, les valeurs de τ obtenues, sont légèrement surestimées à faibles énergies ($E_a < 0.35$ eV). Mais globalement, on trouve une variation linéaire en échelle semi-logarithmique de la constante du temps de relaxation en fonction de l'énergie de liaison, E_a , avec une pente égale à (39.30 ± 1.83) eV⁻¹. Sachant que $1/k_B T \sim 20$ eV⁻¹, la valeur prévue est égale à $2/k_B T \sim 40$ eV⁻¹, où on a fixé $E_d = 1.0$ eV, $T = 580$ K et en faisant varier E_a entre 0.30 eV et 0.42 eV (Fig. VI-18-b). De même, en fixant cette fois, $E_a = 0.35$ eV, $T = 580$ K et en faisant varier E_d entre 0.9 eV et 1.1 eV, on trouve une pente égale à (18.11 ± 1.89) eV⁻¹, qui est aussi très proche de la valeur prévue : $1/k_B T \sim 20$ eV⁻¹. Enfin, pour vérifier encore nos résultats, nous avons fixé $E_d = 1.0$ eV, $E_a = 0.35$ eV, en faisant varier la température T entre 530 K et 600 K et nous avons représenté les variations de la constante du temps, τ , en fonction de $1/k_B T$, nous avons trouvé une pente égale à (1.57 ± 0.09) eV, qui, avec les incertitudes de calcul, reste proche de la valeur théorique prévue : $E_d + 2E_a = 1.7$ eV.

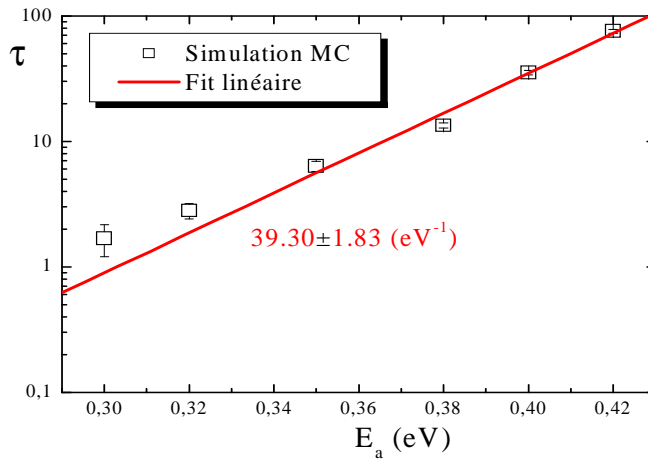


Fig. IV-18-b- Cas des marches (110) en zigzag : constante du temps de relaxation τ en fonction de l'énergie de liaison E_a . Mêmes paramètres que ceux de la Fig. IV-18-a.

En résumé, pour les marches (110) en zigzag, la constante du temps de relaxation, varie exponentiellement en fonction de la quantité : $(E_d + 2E_a)/k_B T$. Autrement dit, le mécanisme cinétique limitant la dynamique de relaxation est celui qui nécessite la rupture de deux liaisons (soit une barrière d'énergie de $2E_a$) et la diffusion (soit une énergie égale à E_d) de l'atome considéré ; ce qui correspond, énergétiquement, au détachement des atomes qui ont deux voisins, c'est-à-dire les atomes en position de cran.

Une dernière remarque, aussi importante, concerne la TWD : l'analyse numérique de la distribution des largeurs des terrasses montre que celle-ci évolue, d'une distribution de Dirac à $t=0$ (état initial) vers une distribution qui est bien ajustée par une fonction de Wigner avec $\rho=1$, à t infini (état stationnaire, final), en passant par un état intermédiaire où $\rho=2$ (régime transitoire entre l'état initial et l'état final). Rappelons que $\rho=1$ est interprété, dans l'approximation fermionique, à des marches en interactions attractives. Cette remarque pose un point d'interrogation essentielle, mais peut être légitime, sur l'origine de ces interactions attractives et/ou sur la validité de l'analogie entre les marches fluctuantes et les fermions libres évoqués dans la littérature.

Même s'il est difficile, aujourd'hui, de donner une signification physique précise à ces interactions inter-marches ; car théoriquement il n'y a pas de forces extérieures qui peuvent en être à l'origine (sauf des possibles artefacts numériques que nous ignorons et qui paraissent négligeables). Néanmoins, cette étude a permis, pour la première fois à notre connaissance, de mettre en évidence une différence intrinsèque (réel) dans la cinétique de relaxation des marches sur les surfaces vicinales (001) par rapport à (110). Une interaction plus étroite avec nos amis expérimentateurs ou d'autres méthodes numériques, pourrait fournir des plus amples explications. De toute façon, c'est un point que nous continuons à investiguer. Une étude parallèle débutera prochainement avec l'équipe de Maryland (USA), qui aura pour but d'étudier le problème par la méthode Monte-Carlo Métropolis. Celle-ci utilise le modèle TSK (Terrace-Step-Kinks), où il est plus facile d'introduire des interactions entre les marches.

8. Conclusion

A partir de ces deux exemples de marches, d'orientations initiales (001) et (110), nous pouvons résumer les résultats trouvés dans les trois points suivants :

- Premièrement: nous avons mis en évidence, par des simulations MC cinétiques, une différence intrinsèque dans la cinétique de relaxation des marches sur les surfaces vicinales selon leur orientation par rapport à la pente de la surface. Les marches orientées (100) fluctuent sous l'influence de leur unique interaction entropique, la TWD peut être ainsi comparée à un système de fermions sans interactions décrit par une distribution de Wigner avec $\rho=2$ (Fig.V-19). Pour les marches (110), ces derniers entament une phase de relaxation (relativement courte) qui, comme pour les marches (001), s'effectue sans interaction autre qu'entropique ; cependant, à l'état stationnaire, ils fluctuent sous l'effet des interactions attractives avec $\rho=1$ (Fig.V-19), si nous restons dans l'approximation marches-fermions.

Notons que cette approximation, semble tout de même moins bonne, pour les marches (110) que les marches (001). Nous revenons sur ce point dans le dernier chapitre de ce travail.

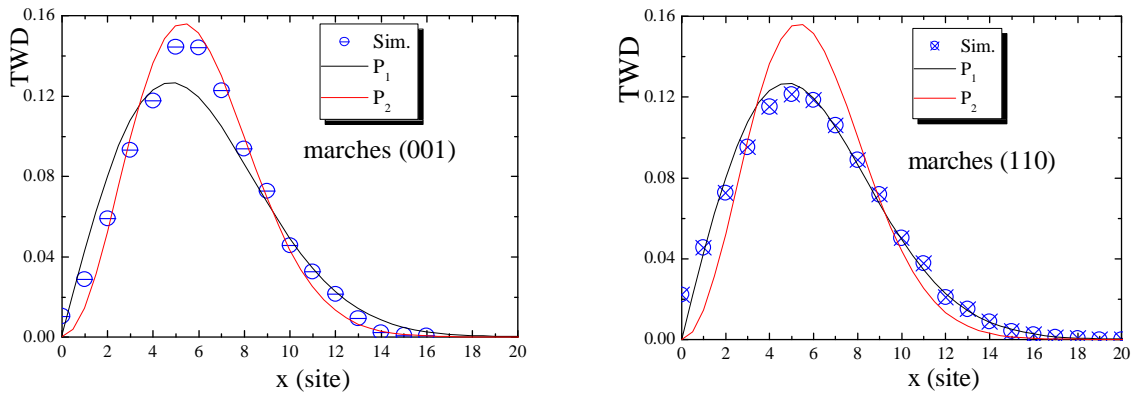


Fig.IV-19- Histogrammes de la TWD à l'équilibre stationnaire ($t=100.000$) pour les marches (001) et (110) avec $L=6$, $E_a=0.35$ eV, $E_d=1.0$ eV. Les fonctions de Wigner P_1 ($\rho=1$) et P_2 ($\rho=2$) sont représentées en trait continu, les symboles sont les résultats de simulation MC cinétique.

- Deuxièmement : le mécanisme atomistique limitant la relaxation des marches vers l'état d'équilibre/stationnaire correspond au détachement des atomes : à trois voisins dans le cas des marches orientées initialement suivant la direction (001), et ceux à deux voisins (kinks) dans le cas des marches orientées initialement suivant la direction (110). L'équilibrage des marches, nécessite donc la création de nouveaux crans. Cependant, dans l'état stationnaire (où la variance de la TWD atteint une valeur constante), les marches fluctuent ; mais comme la distribution de largeurs des terrasses reste inchangé en fonction du temps, le nombre de crans est donc constant.

- Enfin, nous aboutissons à la conclusion intéressante suivante : l'équilibrage d'une marche et les fluctuations entre marches à l'équilibre stationnaire sont deux phénomènes qualitativement différents. En effet, la dernière s'établit avec un nombre de crans constant, tandis que le premier processus nécessite la création des nouveaux crans. Cette situation est un exemple important de situations où le théorème de fluctuation-dissipation¹⁰ [Landau] est mis en défaut ; les configurations initiales arbitraires sont loin de l'équilibre. En d'autres termes , à partir d'une distribution d'équilibre, les fluctuations qui ont la forme de l'équation (IV-35), ne conduisent pas forcément à des configurations initiales arbitraires comme par exemple dans le cas un cristal parfaitement taillé avec des marches droites et une distribution uniforme.

¹⁰ Le théorème de fluctuation-dissipation est un théorème fondamental de la thermodynamique qui relie les fluctuations d'un système à la partie dissipative de sa réponse à une excitation extérieure.

Chapitre V

Effet du dépôt sur la forme de la distribution de largeurs des terrasses (TWDs)

1. Introduction

Comment changent nos simulations dans le cas d'un système hors équilibre : quelles sont la nature et éventuellement l'intensité des interactions qui régissent le mouvement des marches ? Ce chapitre a pour but d'essayer de répondre à ces questions. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de l'effet du flux de dépôt sur la TWDs des surfaces vicinales en cours de croissance.

L'analyse de la TWDs est largement menée à l'équilibre, cependant peu de travaux traitent des surfaces hors équilibre. Cela peut s'expliquer, en partie, par les difficultés rencontrées pour calculer la distribution des largeurs de terrasses pendant la croissance. En effet, nous avons vu dans les chapitres précédents que les surfaces en croissance développent souvent des instabilités cinétiques (mise en paquets et méandrage des marches, formation de germes et d'îlots, etc.). En présence de ces instabilités, nous pouvons comprendre qu'il devient très difficile, voire impossible, de calculer la TWD sur des surfaces avec une telle rugosité. Par conséquent, nous nous limiterons aux cas où l'amplitude de l'instabilité ne dépasse pas une certaine limite. Cela nécessite donc un choix judicieux des paramètres (ou plus précisément leurs valeurs relatives) dans les simulations : par exemple, ne pas travailler à très basse température ou à très haut flux pour éviter la formation des îlots surtout et se limiter aux premiers stades de l'apparition de l'instabilité (i.e. les premières couches déposées).

Nous avons utilisé notre modèle de croissance décrit précédemment (chapitre I). Le programme de simulation est celui utilisé à l'équilibre du chapitre IV auquel nous avons ajouté l'événement de dépôt avec un flux, F , d'atomes. Rappelons que c'est un modèle SOS de Monte Carlo cinétique assez simple où :

- aucune asymétrie d'attachement au bord des marches (barrière ES) n'a été introduite, sauf dans un seul cas que nous mentionnons au cours de cette étude
- les marches n'interagissent pas énergétiquement entre elles autrement que leur interaction entropique (répulsive).

2. Effet du dépôt sur la forme de la TWD : Etude qualitative (2D)

2.1. Cas des marches orientées (100) : interactions répulsives

Comme nous venons le mentionner, dans ces simulations nous avons notamment prêté attention à l'influence de la valeur du flux de dépôt sur la forme des marches. L'amplitude de l'instabilité doit rester relativement faible pour que le calcul de la TWD soit le plus fiable

possible. Nous avons utilisé une matrice de dimension $L_x \times L_y = 200 \times 1000$, un nombre de marches, $N_s=20$, et donc une largeur de terrasses, $L=10$. La barrière d'énergie à la diffusion, est choisie égale à $E_d = 1.0 \text{ eV}$, et la barrière d'énergie d'attachement/détachement, $E_a=0.3 \text{ eV}$, la température est fixée à $T=723 \text{ K}$. Après plusieurs essais à différents flux de dépôt, nous avons limité notre étude sur trois surfaces réalisées à $F = 0.1, 1.0$, et 10 ML/s . Ces flux correspondent pour la valeur minimale à un effet du dépôt est à peine perceptible ; au maximum, au développement de l'instabilité des méandres. La figure (V-1) représente ces trois surfaces à gauche, dont les histogrammes de la TWD correspondants sont représentés à droite. Ces images sont des clichés obtenus après le dépôt de 150 monocouches (ML), temps au bout duquel nous estimons avoir largement dépassé le régime transitoire caractérisé par une croissance rapide de la variance de la TWD, σ^2 , et atteint le régime stationnaire caractérisé par une valeur de σ faiblement variable autour d'une valeur moyenne pour les trois flux utilisés. Ces images montrent bien qu'il y a une différence dans la configuration des marches en fonction du flux. Cette différence peut être quantifiée en calculant l'écart-type de la TWD, σ (voir Fig.V-2).

Interprétation

L'analyse des trois images de la figure (Fig.V-1), permet d'extraire plusieurs conclusions intéressantes [Hamouda 07-b] :

- à bas flux ($F=0.1 \text{ MC/s}$), les marches sont relativement droites : les bords de marches sont légèrement perturbées (faibles distorsions) et la TWD reste très proche de celle à l'équilibre. La courbe de la TWD est bien décrite par une distribution de Wigner avec $\rho=2$, correspondant au cas des "fermions libres" soumis uniquement à leur interaction entropique. A fort flux, les marches sont beaucoup plus tortueuses, la TWD subit un rétrécissement significatif de la distribution autour de la largeur moyenne des terrasses $\langle L \rangle = 10$. Le meilleur ajustement des histogrammes avec les fonctions de Wigner donne : $\rho=4$ et $\rho=5$, respectivement, pour $F=1.0$ et $F=10 \text{ ML/s}$. Ces valeurs de $\rho > 2$, révèlent la présence d'autres interactions répulsives (autres qu'entropiques) entre les marches. En d'autres termes, l'augmentation du flux de dépôt induit des répulsions "effectives" entre les marches qui tend à uniformiser la largeur des terrasses, d'où une TWD de plus en plus étroite.
- Pour les valeurs du flux élevées (notamment pour $F=10 \text{ MC/s}$), la TWD est également bien décrite par une gaussienne, bien que dans ce cas, il est très difficile de déduire directement l'intensité d'interaction effective.

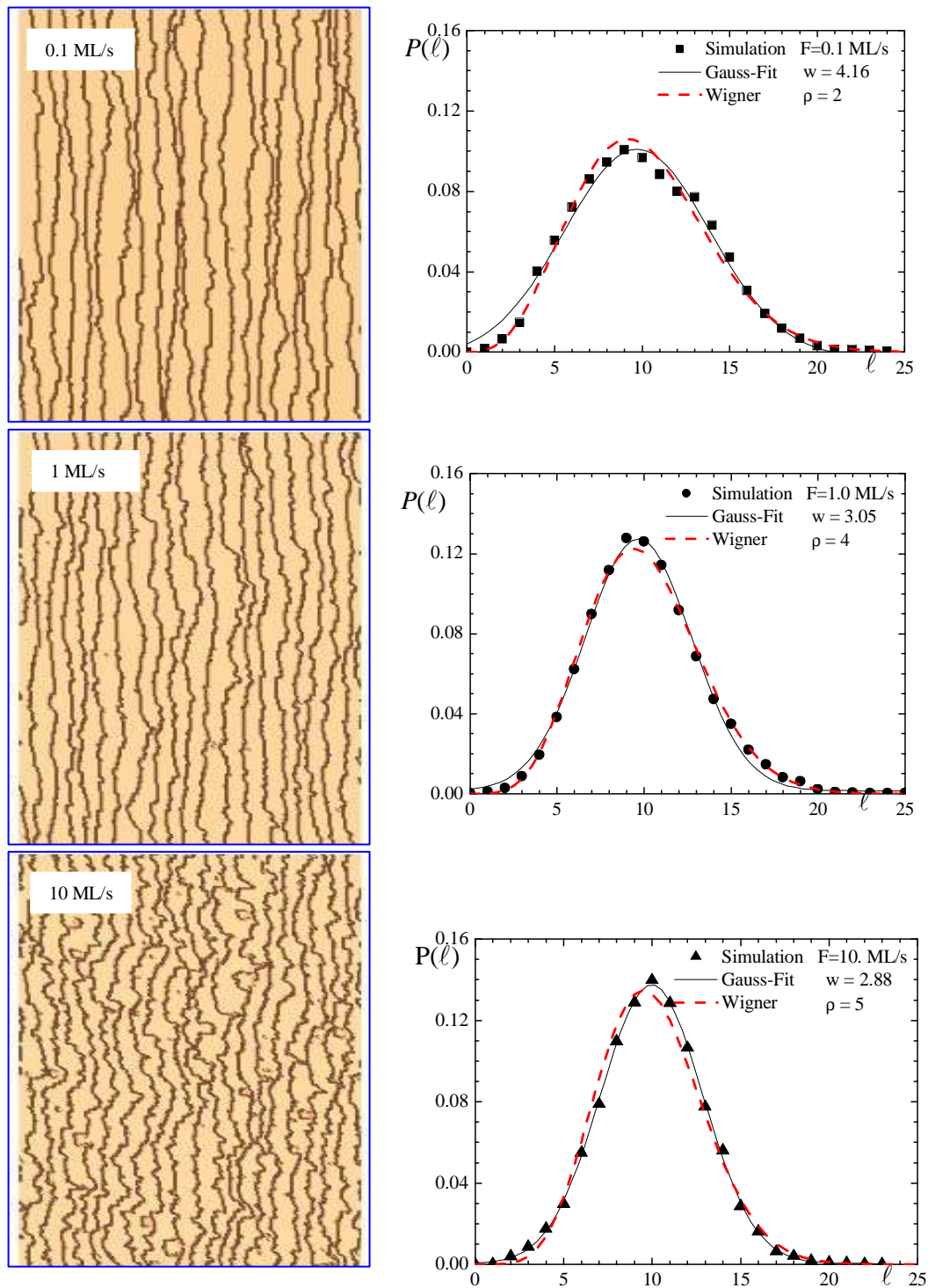


Fig.V-1- Distribution des largeurs des terrasses (TWD). A gauche : surfaces vicinales (200x1000) simulées avec un modèle de croissance où aucune asymétrie n'est présente. Les images correspondent à un dépôt de 150 ML, à une température de 723 K, et les énergie : $E_a=0.3$ eV et $E_d=1.0$ eV. La largeur initiale des terrasses est $L=10=\langle \ell \rangle$. Un seul paramètre varie : le flux de dépôt : (a) $F=0.1$ ML/s ; (b) $F=1$ ML/s ; (c) $F=10$ ML/s. A droite sont tracées les TWDs correspondantes (symboles). Les courbes en trait plein représentent des gaussiennes, ajustées grâce au paramètre σ . Les courbes en trait discontinu représentent des fonctions de Wigner, ajustées grâce au paramètre ρ .

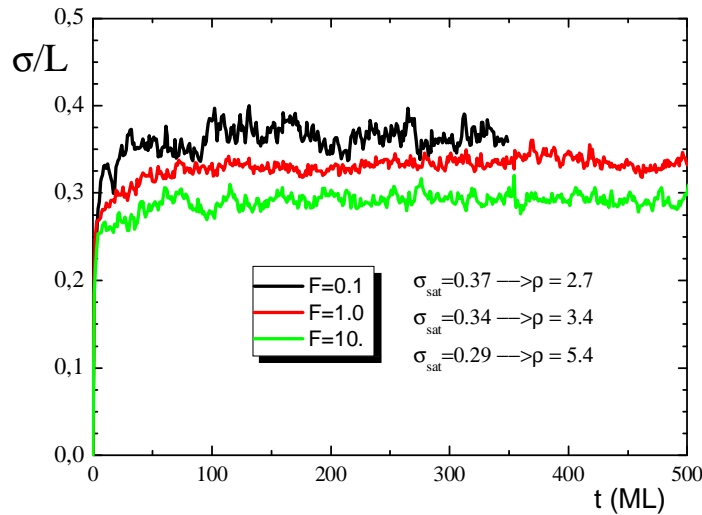


Fig.V-2- Ecart-type de la variance de la TWD σ : représentation de la racine carrée de la variance en fonction de l'épaisseur de la couche déposée, pour trois flux : $F=0.1$ ML/s, $F=1$ ML/s, $F=10$ ML/s. Après un régime transitoire très court, un régime stationnaire s'établit. Même paramètres que Fig. V-1.

- Le méandrage des marches croît avec le flux du dépôt. Ceci peut être décrit comme une décroissance de la rigidité des marches. En effet, puisque l'intensité réelle de la répulsion entre marches, \tilde{A} , est nulle, l'intensité adimensionnée \tilde{A} (produit de A par la rigidité) ne change pas (par conséquent, la valeur de ρ reste elle aussi inchangée). Comme dans nos simulations \tilde{A} croît (ou la température effective décroît) en fonction du flux (Tableau V-1), donc forcément c'est la rigidité des marches qui a changé.

- Enfin, pour le flux le plus élevé, nous remarquons que certaines marches risquent de se replier sur elles-mêmes en quelques endroits, rendant l'hypothèse fermionique de marcheur libre (fonction à une seule variable, $x(t)$), peu valide.

| Flux | σ_{gauss} | ρ | \tilde{A} |
|------|-------------------------|--------|-------------|
| 0.1 | 4.16 | 2.07 | 0.04 |
| 1.0 | 3.05 | 4.59 | 2.97 |
| 10. | 2.88 | 5.24 | 4.26 |

Tableau V-1- Evolution des paramètres caractéristiques de l'intensité d'interactions entre les marches en fluctuation après dépôt de 150 ML (état stationnaire), en fonction du flux de dépôt.

En résumé : à faible flux, la croissance ne modifie pratiquement pas la forme de la TWD. Nous retrouvons le résultat connu à l'équilibre à savoir des marches fluctuant autour d'une largeur moyenne, $\langle L \rangle$, sous l'effet de leur unique interaction entropique. La TWD montre une distribution proche de la fonction de Wigner avec $\rho=2$. Par contre, à fort flux, la forme de la TWD dévient plus étroite, signe de la présence des interactions effectives répulsives. Ces

interactions répulsives s'opposent au rapprochement des marches entre elles et tendent à uniformiser la distance qui les séparent (sur les histogrammes, on peut noter une diminution du pourcentage de terrasses à faible et à grande largeur) (Fig.V-1-c).

Quelle est l'origine de ces interactions effectives ? En réalité, bien que notre modèle de croissance ne contient aucune asymétrie d'attachement/détachement au bord des marches, la croissance induit un mouvement des marches, dont le mode de croissance se fait par écoulement, autre que celui induit par les fluctuations thermiques. Ce mouvement de marches induit par le flux de dépôt, constitue en lui même une source de dissymétrie. Une telle dissymétrie engendre un courant de particules en surface dont la dérivée par rapport à la largeur des terrasses, peut nous renseigner sur les conditions de stabilité de la surface. Le calcul de ce courant sera présenté au troisième paragraphe.

Mais avant cela, examinons ce qui se produit lorsque les marches sont décalées de 45° par rapport au cas précédent (marches orientées dans la direction [110]).

2.2. Cas des marches orientés (110) : interactions attractives

Comme, dans le paragraphe précédent (§.2-1), nous avons voulu déterminer l'effet du flux de dépôt sur la distribution de largeur des terrasses dans le cas des marches (110). Rappelons que dans le chapitre IV, nous avons mis en évidence l'existence d'interactions, de type attractives, entre les marches (110) relaxées évoluant vers l'équilibre. Les simulations hors équilibre confirment encore le caractère attractif de ces interactions. En effet, nous trouvons que :

- pour $x = 0$, la TWD a une valeur relativement faible, mais non nulle (voir Fig.V-3). Ce constat implique qu'une superposition "partielle" de marches vient de se produire donnant lieu à des terrasses de largeur nulle. En étudiant les images de ces surfaces, nous pouvons effectivement voir plusieurs endroits de chevauchement entre les marches ou simplement des points de contacts entre deux marches voisines. Dans d'autres endroits, nous pouvons remarquer aussi l'apparition de terrasses très larges (absentes dans l'orientation (001)) et d'autres très petites ce qui se traduit par une dissymétrie de la TWD due à l'élargissement de cette distribution vers les grandes terrasses. Cette dissymétrie de la TWD, s'accroît en fonction de l'épaisseur de la couche déposée : on assiste à un phénomène de facettage. L'origine de ces interactions attractives 'effectives' reste pour l'instant une question posée, néanmoins nous pensons qu'il peut s'agir d'un mécanisme microscopique

d'attachement/détachement des atomes en position de crans se produisant sans dépense d'énergie et qui peut expliquer au moins ce phénomène de facettage.

- contrairement aux marches (001) (Fig.V-1), nous remarquons que le flux de dépôt n'a pas beaucoup d'effet sur la forme de la TWD : les trois distributions représentées sur la figure (V-3), pour trois flux différents, sont très proches l'une des autres. Ceci peut s'expliquer ainsi : si nous admettons que le flux de dépôt induit des interactions effectives répulsives entre marches (comme nous l'avons mentionné dans le cas des marches (100)), les interactions attractives effectives sont probablement beaucoup plus intenses que celles dues aux flux de telle sorte que ces dernières ne soient guère perceptibles. La distribution commune aux trois flux, ne peut évidemment pas être approximée par une distribution de Wigner, comme on peut le voir d'ailleurs sur la figure où nous avons tracé la fonction de Wigner la plus proche pour comparaison, ni par une gaussienne à cause de la dissymétrie et du fait que la TWD ($x=0$) est non nulle. Par conséquent, la formulation fermionique ne peut pas s'appliquer à cette orientation des marches car, même si le modèle de croissance (SOS) interdit le croisement des marches, la superposition (mise en paquets partielle ou totale) entre elles est toujours possible. Or deux marches qui se superposent équivalent dans cette approximation à deux fermions dans le même état quantique (impossible). Cette analogie n'est plus donc valable dans le cas des marches (110). D'un autre côté, la dissymétrie de la distribution, exclut la possibilité de proposer un ajustement par une forme gaussienne, quel que soit le flux de dépôt utilisé dans ce travail. La distribution de Wigner la plus proche des valeurs numériques, pour les trois flux utilisés, correspond à $\rho = 1.2$. A titre indicatif, à cette valeur de ρ correspond une intensité d'interaction : $\tilde{A} = -0.24$, c'est-à-dire des interactions de type attractifs dans le modèle de Wigner.

En conclusion, une fois de plus nous avons mis en évidence la nature attractive des interactions entre les marches (110), qui se manifeste par la reconstruction de la surface (chevauchement des marches et apparition des facettes), très nettement observable sur nos images de simulations. Notons enfin que l'origine physique de ces interactions attractives reste difficile à expliquer malgré le fait qu'elle a été mentionnée par certains auteurs sur des systèmes assez différents. Par exemple, en utilisant un modèle de simulation MC à 1D, Liu et al. [Liu 97] pensent que le phénomène de reconstruction peut générer des interactions effectives attractives entre marches sur les surfaces vicinales [Liu 97], conduisant à l'apparition du step-bunching. Des interactions attractives d'origine phononique, ont été également mises en évidence par Barreteau et al. [Barreteau 02] dans le cas du cuivre

Cu(111). En effet, en utilisant un potentiel empirique à plusieurs corps, cet auteur a montré par le calcul, que la contribution vibrationnelle à l'énergie de marche, varie en fonction de la vicinalité et que cette variation s'amplifie avec la température, sans pour autant pouvoir prouver formellement que cette interaction est toujours attractive quel que soit l'élément ou le type de marche.

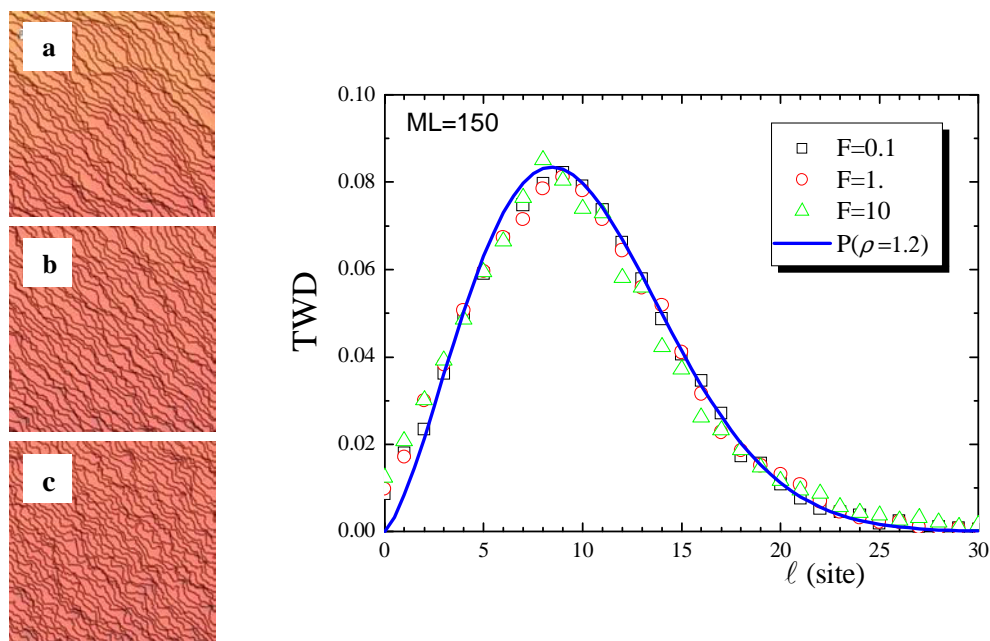


Fig.V-3- Distribution des largeurs des terrasses (TWD). A gauche : surfaces vicinales (400x400) simulées avec un modèle de croissance où aucune asymétrie n'est présente. Les images correspondent à un dépôt de 150 ML, à une température de 723 K, et les énergies : $E_a=0.3$ eV et $E_d=1.0$ eV. La largeur initiale des terrasses est $L=10=\langle \ell \rangle$. Seul le flux de dépôt varie: (a) $F=0.1$ ML/s ; (b) $F=1$ ML/s ; (c) $F=10$ ML/s. A droite sont tracées les TWDs correspondantes (symboles), une fonction de Wigner (trait plein) pour $\rho=1.2$ est également représentée pour comparaison.

Voyons maintenant la forme de la TWD lorsqu'on introduit une dissymétrie de diffusion en bord de marche, plus exactement due à un effet ES.

2.3. Effet d'une barrière ES : intensification des interactions

L'influence de l'effet ES sur la TWD a été bien étudiée par Videcoq et al. [Videcoq 01] avec un modèle à deux particules. Nous nous contentons ici de rappeler rapidement les principaux résultats.

Surface instable vis-à-vis du méandrage des marches (barrière ES direct)

Dans ce cas, nous disposons d'un ensemble de simulations (Fig.V-4-a) menées, à la base, pour étudier le cas du cuivre avec notre modèle à deux espèces chimiques (chapitre II). Ce sont les mêmes surfaces montrées sur la figure (Fig.II-11-a) mais après dépôt de 5 monocouches, c'est-à-dire au début du développement de l'instabilité des méandres pour 4

flux différents. Ce résultat indique que la présence d'une barrière ES déstabilisante vis-à-vis du méandrage, engendre de nouvelles interactions répulsives d'origine cinétique encore plus fortes que dans le cas précédent (sans barrière). Cela peut être compris en regardant la TWD dont la largeur, w , est de plus en plus réduite à mesure que l'intensité du flux de dépôt augmente. Le tableau (V-2) illustre les valeurs prises par le paramètre ρ qui ajuste le mieux cette distribution et de l'intensité \tilde{A} de ces interactions déduites des équations (éq.V.11bis) à partir des mesures numériques de la variance σ^2 de la TWD. On peut remarquer que ces valeurs sont nettement plus fortes que celles obtenues sans barrière ES.

| Flux | σ | ρ | \tilde{A} |
|--------------|----------|--------|-------------|
| 0.001 | 2.817 | 4.317 | 2.502 |
| 0.003 | 2.312 | 6.799 | 8.157 |
| 0.005 | 2.031 | 9.046 | 15.937 |
| 0.010 | 1.868 | 10.833 | 23.924 |

Tableau V-2- Evolution des paramètres caractéristiques de l'intensité d'interaction entre les marches en fonction du flux, après dépôt de 5 ML.

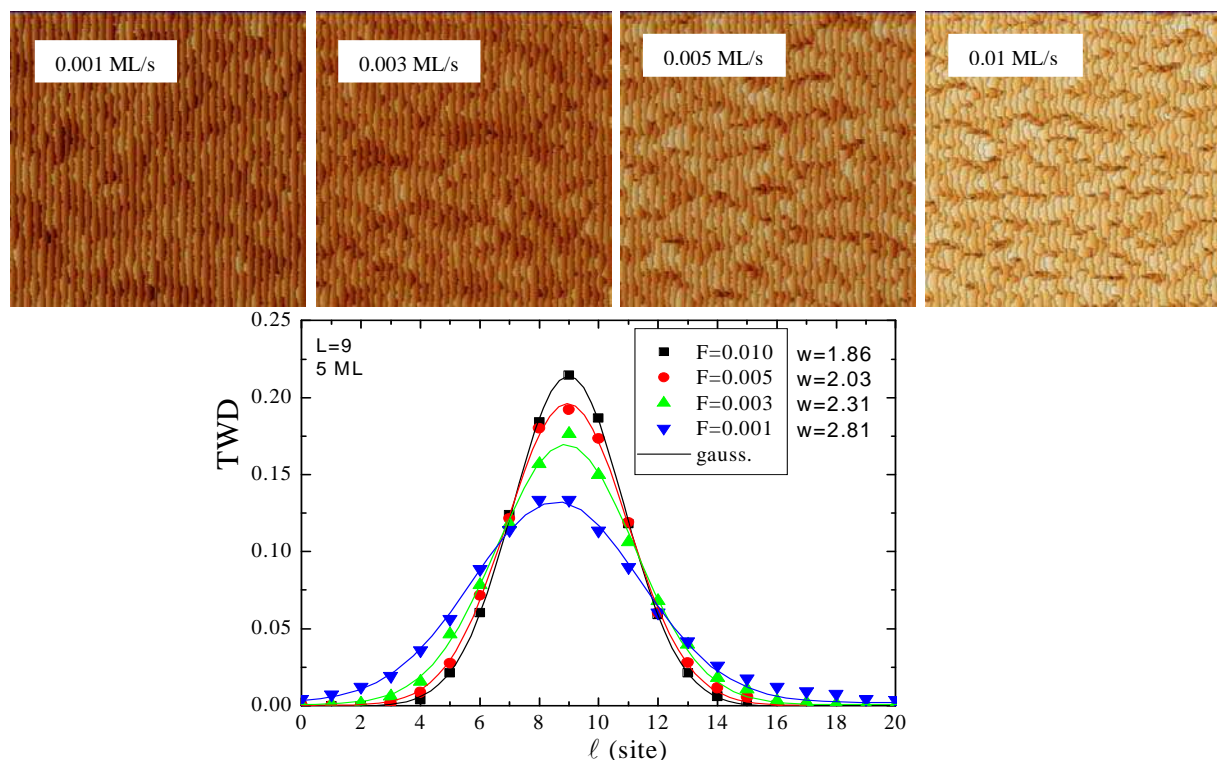


Fig. V-4- Effet d'une barrière ES sur la TWD : en haut de la figure : morphologie de la surface en fonction du flux de dépôt, en bas : les TWDs correspondantes, les symboles sont les simulations ajustées par des gaussiennes (traits continus). Vicinal : 360x360, L=9, T=280 K, $E_a=0.12$ eV, $E_d=0.5$ eV, **Eb=0.1 eV**(barrière ES directe), 5 ML.

En réalité, ces comportements sont les mêmes que ceux observés par Videcoq [Videcoq 01], mais avec d'autres paramètres de simulation comparables à ceux du Silicium. L'intérêt de présenter ces résultats est double : d'une part, cela prouve que ces comportements sont généraux et reproductibles (les programmes sont différents) et d'autre part, leur validité pour des systèmes physiques différents. En effet, nous avons utilisé des paramètres de simulation (flux, température et énergie) comparables avec les conditions de croissance du cuivre, alors que celles utilisées par Videcoq ont un ordre de grandeur beaucoup plus élevé (proche des conditions de croissance du silicium, Si).

Surface instable vis-à-vis de la mise en paquets des marches (barrière ES inverse)

La présence dans le modèle de l'instabilité de mise en paquets doit, contrairement à l'instabilité de méandrage, introduire des interactions marche-marche attractives ce qui doit avoir pour conséquence d'élargir la TWD. Videcoq et al. [Videcoq 01] avaient étudié ce cas en détail avec un modèle à deux particules en montrant comment la TWD évolue en fonction du temps de dépôt : la distribution gaussienne (P_w) au début de la croissance devient de plus en plus dissymétrique, se rapproche d'une distribution de Wigner (P_ρ) à temps moyen, et évolue enfin, après un temps long, vers une fonction composée de ces deux fonctions avec deux poids différents qui évoluent progressivement en fonction du temps de dépôt. Plus tard, Richards et al. [Richards 05] ont repris ces résultats en montrant analytiquement le passage explicite de ρ à σ . Dans un second modèle de mise en paquets de marches à une seule particule, Videcoq a montré que la TWD se décompose en une distribution de Wigner et une exponentielle cette fois avec deux poids différents qui évoluent également en fonction du temps de dépôt. La différence de résultat entre les deux modèles, est attribuée à la stabilité de la surface vis-à-vis du méandrage dans le second modèle alors qu'elle ne l'est pas dans le premier.

3. Effet du dépôt sur la forme de la TWD: Etude quantitative (1D)

Nous allons maintenant étudier comment calculer le courant engendré par le flux de dépôt, qui est à l'origine des interactions effectives entre les marches vues au deuxième paragraphe de ce chapitre. Pour cela, une étude analytique du problème est nécessaire. Nous commençons par une description de notre modèle de croissance avec une approche linéaire à l'aide du modèle BCF (voir chapitre I), puis nous déduisons l'intensité du courant d'adatoms

sur les terrasses en fonction du flux de dépôt et de la pente de l'interface (ou l'inverse de la largeur des terrasses).

3.1. Approche linéaire par le modèle BCF

Le modèle BCF permet de faire une description atomistique, qui tient compte du flux (Flux, F , par unité de temps et de surface) d'atomes arrivant sur la surface, leur désorption (avec une probabilité, $1/\tau$, par unité de surface), et leur incorporation au bord des marches. En générale, nous nous plaçons dans l'approximation quasi-statique ($\partial c(x,t)/\partial t = 0$) pour calculer la concentration et le courant des particules, car la vitesse des marches est négligeable par rapport aux cinétiques de diffusion et d'incorporation. Cependant plus le flux est grand, plus la vitesse des marches est grande et c'est justement pour les valeurs du flux les plus grandes que l'on constate la présence d'une répulsion effective (voir §-2). Afin d'éclaircir ce qui se produit réellement à l'échelle atomique, nous allons mettre le problème en équation. Nous écrivons :

- L'équation d'évolution de la concentration d'atomes sur les terrasses d'où on en déduit le courant.
- L'équation du mouvement des marches : on en déduit la vitesse des marches et l'évolution temporelle de la largeur des terrasses, à partir de laquelle on extrait une équation de Langevin. La résolution de cette équation de Langevin, moyennant certaines approximations, permet de déterminer la variance de la TWD.

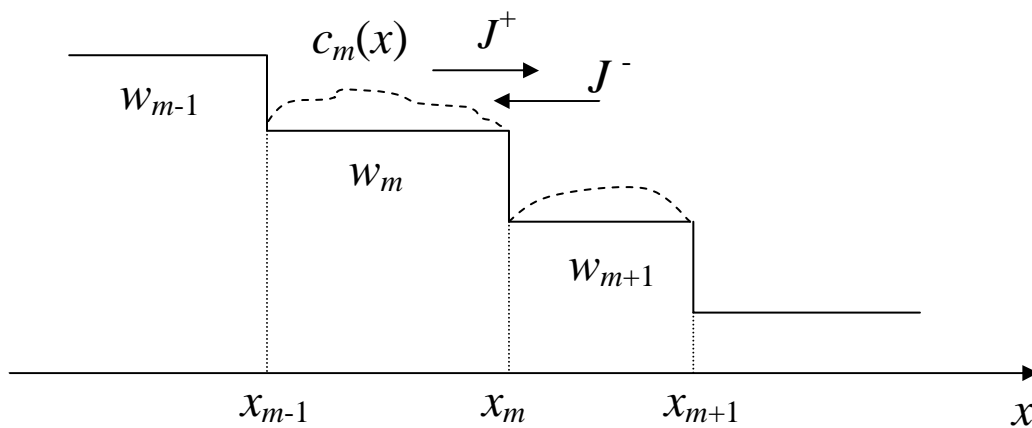


Fig.V-5- Train de marches rectilignes et parallèles, descendant dans le sens de l'axe des x . Les positions x_m des marches ainsi que les largeurs w_m des terrasses sont indexées dans le sens des x croissants, comme indiqué.

3.1.a. Equation d'évolution de la densité d'atomes sur les terrasses

A une dimension, la concentration d'atomes sur une terrasse s'écrit (voir chapitre I, §.5.2.a) :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\tau} c(x,t) + F \quad (\text{V-1})$$

Pour résoudre cette équation, nous allons négliger la désorption (car nous n'en tenons pas compte dans nos simulations, $\tau \rightarrow \infty$) et en faisant le changement de variable suivant :

$\xi = x - vt$, l'équation (V-1) s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + v \frac{\partial c}{\partial \xi} = -F \quad (\text{V-2})$$

La solution de l'équation homogène associée à l'équation (V-2) est

$$c(\xi) = A + B \exp\left(-\frac{v\xi}{D}\right)$$

où A et B sont des constantes. Une solution particulière de (V-2) est $\rho(\xi) = -F\xi/v$.

Donc

$$c(\xi) = A - \frac{F\xi}{v} + B \exp\left(-\frac{v\xi}{D}\right)$$

Les constantes d'intégration sont déterminées à partir des conditions au bord des marches :

$$c(\xi_m) = c(\xi_{m+1}) = c^{eq} = 0 \quad (\text{V-3})$$

Nous trouvons finalement la concentration des particules sur la $(m+1)^{\text{ième}}$ terrasse :

$$c_{m+1}(x) = \frac{F}{v}(x_m - x) + \frac{F}{v} w_{m+1} \frac{1 - \exp\left[\frac{v}{D}(x - x_m)\right]}{1 - \exp\left[\frac{v}{D} w_{m+1}\right]} \quad (\text{V-4})$$

La vitesse d'une marche est proportionnelle au flux d'atomes arrivant à cette marche de la gauche et de la droite (voir Fig.V-5). Pour la $m^{\text{ième}}$ marche, elle est donc donnée par :

$$v_m = \dot{x}_m = D \frac{\partial c_{m+1}}{\partial x} \Big|_{x=x_m} - D \frac{\partial c_m}{\partial x} \Big|_{x=x_m} \quad (\text{V-5})$$

Tout calcul fait, on trouve l'expression suivante :

$$\dot{x}_m = \frac{F}{2} \left[\frac{w_{m+1} \exp(\frac{v}{2D} w_{m+1})}{\sinh(\frac{v}{2D} w_{m+1})} - \frac{w_m \exp(-\frac{v}{2D} w_m)}{\sinh(\frac{v}{2D} w_m)} \right] \quad (V-6)$$

Notons qu'à l'équilibre (lorsque toutes les terrasses ont la même largeur $w_n = \langle w \rangle = \ell$, pour toute n), les marches avancent toutes avec la même vitesse, $v = F \cdot \ell$

3.1.b. Intensité du courant

Le courant de non-équilibre sur la $(m+1)^{\text{ième}}$ terrasse est donné par :

$$J_{neq} = J^+ + J^- = -D \frac{\partial c_{m+1}}{\partial x} \Big|_{x=x_m} - D \frac{\partial c_{m+1}}{\partial x} \Big|_{x=x_{m+1}} \quad (V-7)$$

Soit :

$$J_{neq} = \frac{2FD}{v} - \frac{Fw_{m+1}}{\tanh(\frac{v}{D} w_{m+1})} \quad (V-8)$$

Lorsque le courant des particules sur les terrasses n'est pas trop élevé, les marches fluctuent autour de leur position moyenne $\langle w \rangle = \ell$. En tenant compte de l'expression de $v = F \cdot \ell$, ce courant s'écrit :

$$J_{neq} = \frac{2D}{\ell} - \frac{F\ell}{\tanh(F\ell^2/2D)} \quad (V-9)$$

Avec $\tilde{m} = m\sqrt{D/F}$, et $m=1/\ell$ est la pente de la surface, le courant de non-équilibre peut s'écrire sous une forme plus simple en fonction de \tilde{m} :

$$J_{neq}(\tilde{m}) = \sqrt{FD} \left[2\tilde{m} - \frac{1}{\tilde{m} \tanh(1/2\tilde{m})} \right] \quad (V-10)$$

Ce courant est représenté sur la figure (V-6-a). Il diminue progressivement de zéro pour $F=0.1$ ML/s vers des valeurs négatives relativement faibles. La valeur négative du courant signifie que la surface est instable vis-à-vis du méandrage. Sa dérivée par rapport à la pente de la surface est positive, la surface est donc au contraire stable vis-à-vis de la mise en paquets des marches [Thèse de Videcoq]. Notons que ce calcul n'est pas valable à faible pente, car la surface ne croît plus par écoulement des marches. D'autre part, la forme du courant de non-équilibre indique que plus m est petit plus la surface sera instable.

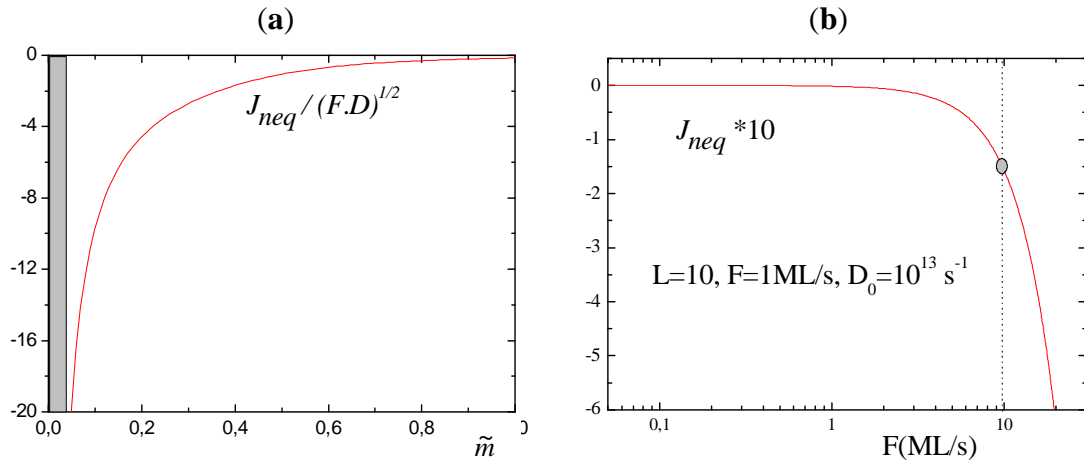


Fig.V-6-a-b- Courant de non équilibre, J_{neq} , représenté en fonction : (a) de \tilde{m} , (b) du flux F .

En effet, le courant de non-équilibre et sa dérivée par rapport à la pente de la surface augmentent en valeur absolue quand \tilde{m} diminue. Or, \tilde{m} est inversement proportionnelle au flux, donc les instabilités de la surface ont tendance à s'amplifier à fort flux (voir Fig.V-1-c, les marches sont plus perturbées). Quantitativement, si nous regardons les valeurs prises par J_{neq} et sa dérivée, avec les paramètres utilisés dans nos simulations : $D = \nu_0 \exp(-E_d/k_B T)$, $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_d = 1.0 \text{ eV}$, $T = 723 \text{ K}$, et $\ell = 10$, nous trouvons que J_{neq} vaut 0 lorsque le flux tend vers 0, il est de l'ordre de $-1,55 \cdot 10^{-3}$ pour un flux de 1 ML/s et 100 fois plus fort (en valeur absolue) pour un flux de 10 ML/s (Fig.V-5-b). Donc même si $|J_{neq}|$ augmente avec le flux, il reste très faible. La tendance au méandrage est donc très faible. Ceci explique pourquoi on ne voit pas réellement l'instabilité apparaître à part les petites ondulations du bord des marches. D'autre part, nous nous attendons aussi, à ce que les fluctuations de la distance entre marches soient d'autant plus petites que la dérivée du courant par rapport à ℓ est grande en valeur absolue. La dérivée de l'équation (V-9) s'écrit :

$$\frac{\partial J_{neq}}{\partial \ell} = -\frac{2D}{\ell^2} - \frac{F}{\tanh(F\ell^2/2D)} + \frac{F^2 \ell^2}{D \sinh^2(F\ell^2/2D)} \quad (\text{V-11})$$

- Effet du flux F sur l'intensité des interactions entre les marches \tilde{A}

La courbe de l'équation (V-11) est représentée sur la figure (V-6-c) en fonction du flux. Comme c'était prévu, nous remarquons bien une augmentation de $|\partial J_{neq} / \partial \ell|$ avec le flux. En effet, pour $F < 1 \text{ ML/s}$, $|\partial J_{neq} / \partial \ell| \cong 0$, tandis que pour $F > 1 \text{ ML/s}$, ce courant croît légèrement en parfait accord avec l'accroissement de l'intensité des forces répulsives entre les

marches qui se traduit par une augmentation de ρ ou encore par une diminution de la constante de saturation, σ_{sat} , de la TWD (voir Fig.V-2 pour les trois flux considérés).

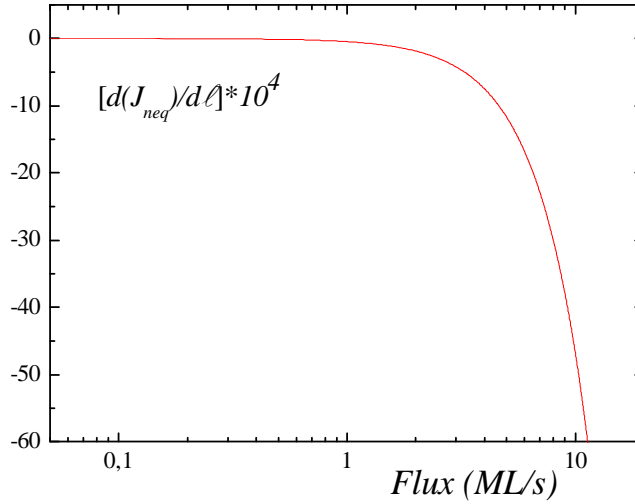


Fig.V-6-c- La dérivée du courant de non équilibre représentée en fonction du flux.

- Effet de la largeur initiale des terrasses sur l'intensité des interactions entre les marches \tilde{A}

Enfin, pour connaître l'effet de la largeur initiale des terrasses, L , sur l'intensité d'interaction entre les marches, nous avons fait varier L entre 2 et 15 et avons calculé la variance de la TWD correspondante (Fig.V-7-a). Le flux utilisé pour ces simulations est fixé à 1 ML/s. La représentation de σ_{sat} en fonction du produit $FL = v$ (Fig.V-7-b), suit une loi de dépendance logarithmique du type : $\sigma_{sat} \propto \ln(FL)$. Ceci signifie une divergence logarithmique de l'intensité d'interaction entre marches avec la vitesse d'écoulement des marches. Rappelons que, sans dépôt ($F=0$, voir chapitre IV), la constante de saturation est quasiment indépendante de L et le temps de relaxation des marches vers l'équilibre stationnaire, τ , varie en L^2 .

Le courant de non-équilibre varie comme, $J_{neq} \sim -FL$, et l'intensité des interactions entre marches, $\tilde{A} \sim L^4$ (Fig.V-7-c), pour $\tilde{A} > 0$. Pour les terrasses larges ($L \geq 10$), les interactions entre marches peuvent être modélisées par des interactions effectives fortement répulsives (un paramètre ρ relativement grand), l'approximation gaussienne de la TWD est assez bonne (Fig.V-8). Pour les petites valeurs de L ($L \approx 4$), la TWD n'est plus symétrique

et donc le fit de la distribution par une gaussienne est très médiocre ; dans ce cas, il est difficile d'en déduire des conclusions sur la nature de ces interactions.

| L | $(\sigma/L)_{\text{sat}}$ | ω | ρ | \tilde{A} |
|-----|---------------------------|----------|--------|-------------|
| 2 | 0,66 | 6,6 | 0,26 | -0,11 |
| 4 | 0,51 | 5,1 | 1,08 | -0,24 |
| 8 | 0,35 | 3,5 | 3,28 | 1,05 |
| 10 | 0,29 | 2,9 | 5,16 | 4,08 |
| 20 | 0,17 | 1,7 | 16,54 | 60,12 |

Tableau V-4- Evolution des paramètres caractéristiques de l'intensité d'interaction entre les marches fluctuantes en fonction de la largeur initiale des terrasses L . La constante de saturation, $(\sigma/L)_{\text{sat}}$, est calculée à partir de la figure (V.7) en faisant une moyenne entre $t=100$ et $t=400$ ML.

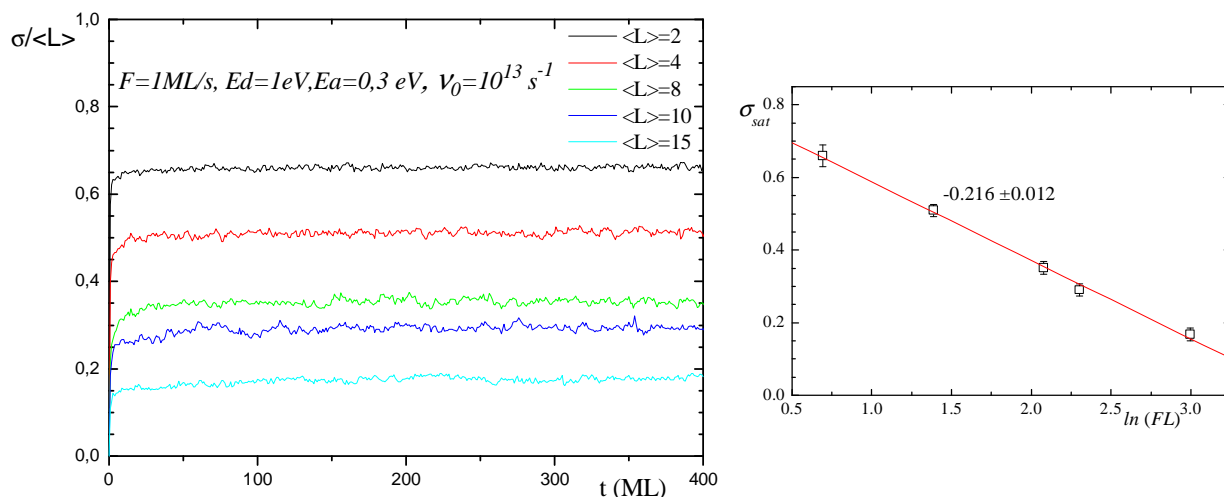


Fig.V-7- Evolution de la TWD en fonction de l'épaisseur de la couche déposée : l'écart type adimensionné $(\sigma/L)(t)$, représenté pour plusieurs valeurs de la largeur initiale de terrasses, L , avec $F=1\text{ML/s}$, $E_d=1\text{ eV}$, $E_a=0.3\text{ eV}$. A droite, est représentée, la constante de saturation de l'écart-type σ_{sat} adimensionnée en fonction de logarithme du produit : $FL=v$.

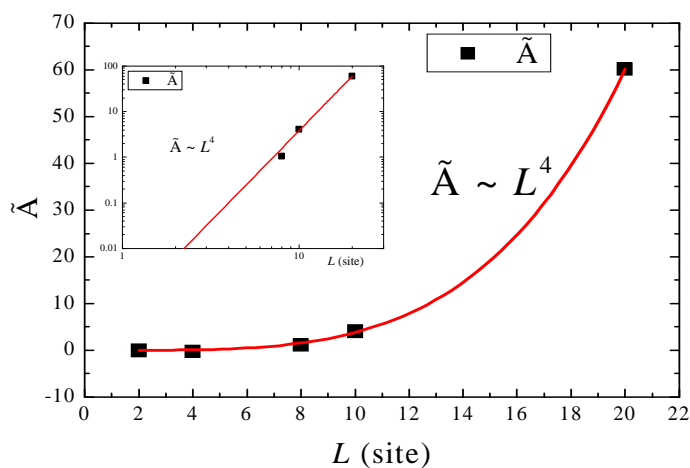


Fig.V-7-c- Evolution de l'intensité des interactions entre les marches en fonction de la largeur initiale des terrasses L .

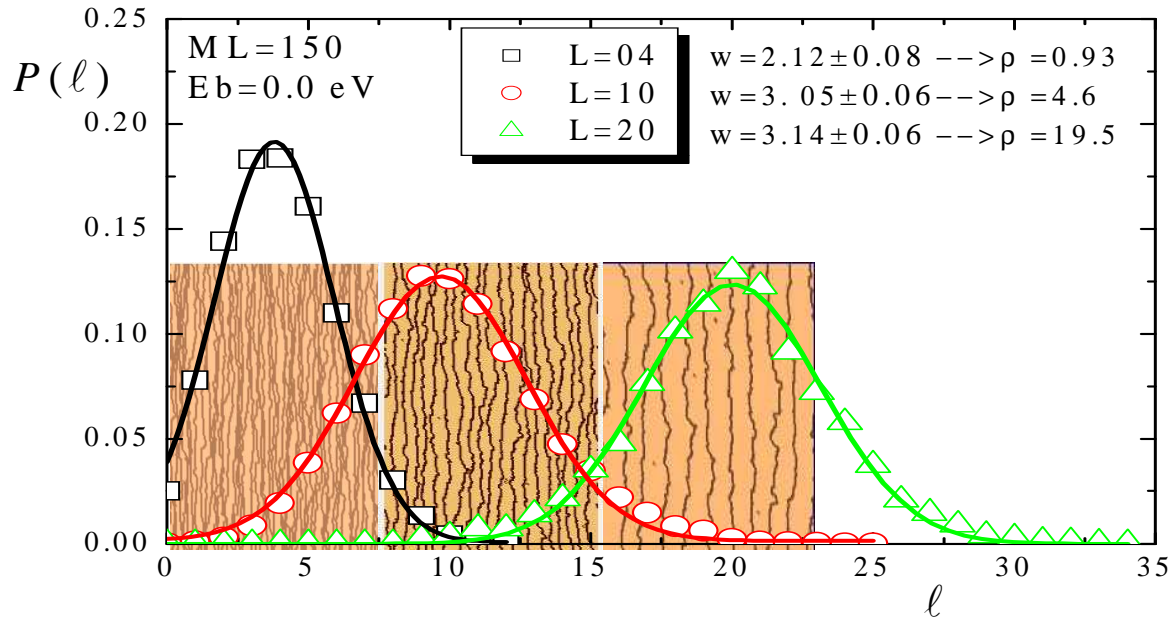


Fig.V-8- Evolution de la TWD en fonction de la largeur initiale des terrasses : $L=4, 10, 20$. $T=723$ K, $F=1$ ML/s, $E_d=1$ eV, $E_a=0.3$ eV, $E_b=0$ eV (sans barrière ES), après dépôt de **150 ML**. Les traits continus sont des ajustements en gaussienne, de largeur w , des données de simulation (symboles).

3.2. Approche de Fokker-Planck : Equation de Langevin pour la TWD

Comme pour l'étude à l'équilibre, le but est d'écrire une équation de Langevin de notre système, moyennant certaines approximations, à partir de laquelle on dérivera une équation de Fokker-Planck (FP). Si notre approche est valable, nous espérons trouver que la TWD obtenue par calcul analytique de la solution de l'équation de FP, est en accord avec celle de nos simulations numériques. La comparaison sera faite sur l'évolution de la variance de la TWD, non pas en fonction du temps comme dans le chapitre précédent, mais en fonction de ce qui nous intéresse actuellement, le flux de dépôt [Hamouda 07-b].

3.2.a. Equation du mouvement des marches

La vitesse de la $n^{\text{ième}}$ marche s'écrit :

$$\dot{x}_n = D \frac{\partial c_{n+1}}{\partial x} \Big|_{x=x_n} - D \frac{\partial c_n}{\partial x} \Big|_{x=x_n}, \quad (\text{V-11bis})$$

tout calcul fait, nous trouvons :

$$\dot{x}_n = \frac{F}{2} \left[\frac{w_{n+1} \exp\left(\frac{v}{2D} w_{n+1}\right)}{\sinh\left(\frac{v}{2D} w_{n+1}\right)} - \frac{w_n \exp\left(-\frac{v}{2D} w_n\right)}{\sinh\left(\frac{v}{2D} w_n\right)} \right] \quad (\text{V-12})$$

De même, on peut définir la vitesse de la $(n-1)^{\text{ième}}$ marche par :

$$\dot{x}_{n-1} = D \frac{\partial c_n}{\partial x} \Big|_{x=x_{n-1}} - D \frac{\partial c_{n-1}}{\partial x} \Big|_{x=x_{n-1}}$$

Soit :

$$\dot{x}_{n-1} = \frac{F}{2} \left[\frac{w_n \exp\left(\frac{v}{2D} w_n\right)}{\sinh\left(\frac{v}{2D} w_n\right)} - \frac{w_{n-1} \exp\left(-\frac{v}{2D} w_{n-1}\right)}{\sinh\left(\frac{v}{2D} w_{n-1}\right)} \right] \quad (\text{V-13})$$

L'équation d'évolution de la largeur de la $n^{\text{ième}}$ terrasse s'obtient par soustraction de l'équation (V-12) à l'équation (V-13), on obtient :

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{w}}_n = \frac{F}{2} & \left[\tilde{w}_{n+1} \frac{e^{\tilde{w}_{n+1}}}{\sinh(\tilde{w}_{n+1})} - \tilde{w}_{n-1} \frac{e^{-\tilde{w}_{n-1}}}{\sinh(\tilde{w}_{n+1})} \right] + \\ & \frac{F}{2} \left[\tilde{w}_{n+1} \frac{e^{\tilde{w}_{n+1}}}{\sinh(\tilde{w}_{n+1})} - \tilde{w}_{n-1} \frac{e^{-\tilde{w}_{n-1}}}{\sinh(\tilde{w}_{n+1})} \right] \end{aligned} \quad (\text{V-14})$$

où nous avons fait le changement de variable suivant : $\tilde{w}_n = \frac{v}{2D} w_n$.

D'autre part, si nous posons : $f(x) = \frac{x e^x}{\sinh(x)}$ et $g(x) = \frac{-x e^{-x}}{\sinh(x)}$, (V-15)

l'équation (V-14) s'écrit sous une forme plus compacte :

$$\dot{\tilde{w}}_n = \frac{F}{2} [f(\tilde{w}_{n+1}) - f(\tilde{w}_n)] + \frac{F}{2} [g(\tilde{w}_n) - g(\tilde{w}_{n-1})] \quad (\text{V-16})$$

L'équation (V-16) est une équation non linéaire en \tilde{w}_n . Pour la résoudre, nous nous plaçons dans un régime des faibles perturbations. Nous supposons que les marches effectuent des petites fluctuations autour d'une valeur moyenne $\ell = \langle w \rangle$, soit : $\tilde{w}_n = \tilde{\ell} + \tilde{\epsilon}_n$.

La linéarisation de l'équation (V-16) autour du point fixe $\tilde{\ell}$, s'écrit :

$$\dot{\tilde{w}}_n = \frac{F}{2} [f'(\tilde{\ell})(\tilde{w}_{n+1} - \tilde{w}_n) - g'(\tilde{\ell})(\tilde{w}_n - \tilde{w}_{n-1})]. \quad (\text{V-17})$$

D'autre part, nous avons :

$$g'(\tilde{\ell}) = \frac{e^{-\tilde{\ell}}}{\sinh(\tilde{\ell})} [\tilde{\ell} \coth(\tilde{\ell}) - \tilde{\ell} - 1]$$

Par la suite, nous posons la quantité, $g'(\tilde{\ell}) = 2p$.

En remarquant que, $f(\tilde{\ell}) + g(\tilde{\ell}) = 2\tilde{\ell}$, et $f'(\tilde{\ell}) = -g'(-\tilde{\ell})$,

donc : $f'(\tilde{\ell}) = 2 - g'(\tilde{\ell}) = 2(1 - p)$.

L'équation (V-17) s'écrit en fonction du paramètre p comme suit :

$$\dot{\tilde{w}}_n = F[(1 - p)(\tilde{w}_{n+1} - \tilde{w}_n) + p(\tilde{w}_n - \tilde{w}_{n-1})] \quad (\text{V-18})$$

avec :

$$p(\phi) = \frac{e^{\phi}}{\sinh(\phi)} [\phi \coth(\phi) - \phi - 1] \quad (\text{V-19})$$

$$\phi = \frac{F \langle w \rangle^2}{2D} \quad (\text{V-20})$$

La représentation graphique de l'équation (V-19) en fonction de ϕ , ou du flux, montre que p décroît assez vite (dépendant de ℓ et ε) de sa valeur maximal 1/2 pour $F=0$ vers zéro lorsque le flux tend vers l'infini (Fig.V-9).

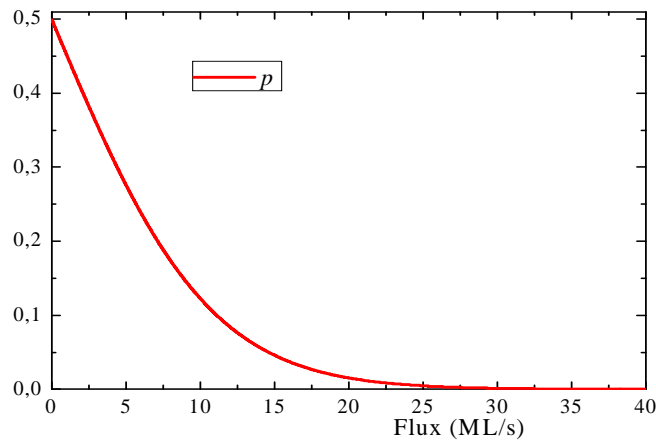


Fig.V-9- Représentation de $p(\phi)$, équation (V-19).

Par comparaison avec les résultats de Gossman [Gossman 90], la probabilité $p=1/2$ correspondante à une symétrie d'attachement en bord des marches n'est jamais atteinte

($p < 1/2$). Rappelons qu'aucune barrière ES n'est introduite dans nos simulations, cependant le mouvement des marches, dû au dépôt, est suffisant pour induire une asymétrie d'attachement en bord des marches. Ceci se traduit par une mise en paquets des marches dans le cas 1D et une distribution exponentielle de la TWD. Notons que, contrairement au cas 1D, dans le cas à 2D, les adatoms ont la possibilité de diffuser le long du bord des marches et nous avons vu dans ce cas, que la surface était stable vis-à-vis de la mise en paquet des marches même à grand flux.

3.2.b. Dérivation d'une équation de Fokker-Planck

L'équation du mouvement de largeur des terrasses (équ.V-18) contient 3 variables, w_n , w_{n-1} , et w_{n+1} , le but est de dériver une équation à une seule variable, w_n , qui sera plus facile à résoudre. Pour ce faire, il faut procéder par un découplage des paramètres : dans l'esprit de la *théorie du champ moyen*, nous considérons que la marche w_n fluctue sous l'effet d'un champ moyen créé par toutes les autres marches. Autrement dit, nous supposons que toutes les marches, autres que w_n , fluctuent autour d'une valeur moyenne $\langle w \rangle$; ce qui permet de faire l'approximation suivante : $w_{n-1} \cong w_{n+1} \cong \langle w \rangle$, où la moyenne est prise dans l'état stationnaire.

L'équation (V-18) se simplifie alors considérablement et s'écrit :

$$\dot{w} = F(1 - 2p)(\langle w \rangle - w) \quad (\text{V-21})$$

En ajoutant un bruit blanc à l'équation (V-21), nous reconnaissons une forme de l'équation de Langevin à 1D, assez simple à résoudre. Par comparaison aux résultats de la réf. [Williams 93], nous pouvons en déduire une variance de la TWD sous la forme :

$$\sigma^2 = \frac{1}{F(1 - 2p)} \quad (\text{V-22})$$

Nos résultats de simulations MC (voir Fig.V-10), avec les paramètres de simulations : $L_x \times L_y = 30000 \times 1$, $L = 10$ (site), $E_d = 1.0$ eV, $E_a = 0.5$, $T = 723$ K et un flux $0.01 < F < 1$ ML/s eV, montrent un bon accord avec la théorie (équ.V-22).

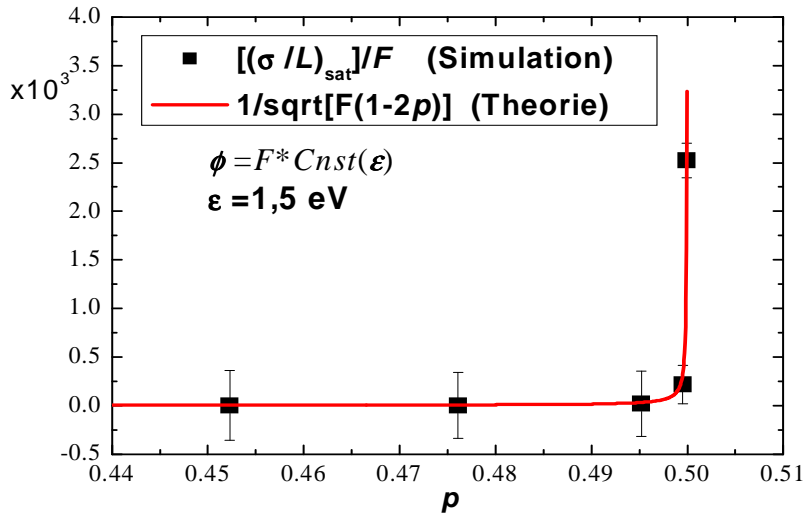


Fig.V-10- Ecart-type de la variance de la TWD en fonction du paramètre p : Comparaison entre les résultats de simulations (symboles) et la prédiction théorique de l'équation (V-22) (trait plein). $L_x \times L_y = 30000 \times 1$, $L = 10$ (site), $E_d = 1.0$ eV, $E_a = 0.5$, $T = 723$ K et un flux $0.01 < F < 1$ ML/s eV

D'autre part, nous avons :

$$1 - 2p = \coth(\phi) - \phi / \sin^2(\phi) \approx \tanh(2\phi/3) \approx 2\phi/3, \quad (\text{V-23})$$

cette approximation est largement vérifiée avec les paramètres de simulations que nous avons utilisés ($F \leq 10$, $L \sim 10$), donc : $\phi \ll 10^{-3}$.

En introduisant les équations (V-20) et (V-23) dans l'équation (V-22), nous pouvons écrire le comportement de la variance de la TWD sous la forme suivante :

$$\sigma^2 \sim \frac{D}{(FL)^2}. \quad (\text{V-24})$$

Sachant que dans l'approximation de Gruber-Mullins (éq. IV-5), la variance de la TWD varie en fonction de l'intensité des interactions entre marche suivant la loi :

$$\sigma^2 \sim (\tilde{A})^{-1/2}, \quad (\text{V-25})$$

donc, en tenant compte de l'équation (V-24), nous avons :

$$\tilde{A} \sim L^4 \quad (\text{V-26})$$

Ce dernier comportement (équation (V-26)) a été déjà trouvé précédemment dans le cas à 2D (§.3.1.b).

Enfin, en divisant l'équation (V-21) par $\langle w \rangle$ et en introduisant un terme de bruit η , nous obtenons une équation de Langevin sous la forme :

$$\dot{s} = -F(1-2p)(s-1) + \eta \quad (\text{V-27})$$

L'équation (V-27) décrit un processus de "retour moyen" (mean reverting process) d'Ornstein-Uhlenbeck [Uhlenbeck 30] qui correspond à l'équation de Fokker-Planck suivante :

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = F(1-2p) \frac{\partial}{\partial s} [(s-1)P(s,t)] + \frac{\partial^2}{\partial s^2} [P(s,t)] \quad (\text{V-28})$$

La solution de l'équation (V-28) s'écrit [Montroll 87] :

$$P(s,t) = \frac{1}{\sqrt{[2\pi(1-e^{-2t})]}} \exp\left[-\frac{F(1-2p)(s-1)^2}{2(1-e^{-2t})}\right] \quad (\text{V-29})$$

La forme asymptotique gaussienne de la TWD pour des marches qui évoluent sous l'effet d'un flux fort, est évidente dans nos simulations MC cinétique (Fig.V-1-c, $F=10$ ML/s). Même en l'absence d'un effet ES, le mouvement des marches induit des interactions répulsives entre ces dernières qui rend la distribution de largeurs des terrasses (TWD) plus étroite que celle au repos ($F=0.1$ ML/s). En effet, la largeur (ou l'écart-type) de la distribution asymptotique, se comporte comme : $\sigma = [F(1-2p)]^{-1/2}$. Sachant que, dans l'approximation de Gruber-Mullins [Gruber 67], la TWD a aussi une forme gaussienne, avec $\sigma = \left[(k_B T)^2 / 48 \tilde{A}\right]^{1/4}$. Ainsi, le bruit engendré par le flux de dépôt, crée une répulsion effective en w^{-2} , avec une amplitude $\sim ([F \tanh(2\phi/3)]^2)$. L'étude de la TWD, montre qu'elle a la forme de l'équation (IV-8) ; cependant la dépendance de la répulsion effective en F , ne change pas beaucoup, sauf pour l'exposant [Gebremariam 04].

4. Conclusion

La croissance entraîne un mouvement des marches qui à son tour induit des interactions effectives répulsives entre les marches (001) qui s'amplifient en présence d'un effet ES. Même en l'absence d'un flux d'atomes, des interactions effectives 'intrinsèques' semblent gouverner les fluctuations du bord des marches (110) et qui conduisent à un phénomène de facettage de la surface. L'intensité des interactions entre marches, évolue dans le même sens que le courant de non-équilibre responsable de la déstabilisation de la surface.

En conclusion, l'étude théorique présentée dans le quatrième et cinquième chapitre, basée sur l'approche de FP, décrit relativement bien le comportement dynamique observé dans les simulations lors de la relaxation des marches sur les surfaces vicinales ; ce moyen

paraît très efficace pour étudier la TWDs des marches en interaction. Par ailleurs, nous pensons que la démarche adoptée dans cette approche est très claire, les arguments utilisés sont raisonnables et assez simples à comprendre. A titre d'exemple, l'expression analytique de la TWDs obtenue par cette démarche est plus générale que la formule de Wigner. Néanmoins, des améliorations de la méthode sont à envisager pour tenir compte de l'orientation des marches, par exemple, ce qui pourra faciliter l'interprétation (ou la justification) de la nature des interactions entre les marches (110).

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des instabilités des surfaces vicinales, des mécanismes élémentaires intervenant lors de la croissance épitaxiale et de la dynamique des marches. Cette étude a été motivée par l'exigence grandissante de la nanotechnologie de vouloir maîtriser la croissance des matériaux et notamment les techniques de la nanostructuration. L'auto-organisation spontanée des structures à l'échelle du nanomètre est un moyen très efficace et peu coûteux par rapport aux techniques de lithographie (échelle de micromètre), mais les mécanismes atomistiques générant ces nanostructures ne sont pas toujours bien compris. C'est dans le cadre de cette compréhension que s'inscrivent les travaux présentés dans ce mémoire.

Le *premier chapitre* donne une revue bibliographique des moyens de la croissance épitaxiale, avec ses instabilités et les processus cinétiques qui interviennent. On rappelle les méthodes de simulation numériques et notre modèle Monte-Carlo cinétique est exposé. La suite du manuscrit est divisé en deux parties contenant chacune deux chapitres. La première partie est une étude **morphologique et de rugosité** de la nanostructuration des surfaces vicinales où nous avons étudié les instabilités de croissance obtenues par des simulations numériques ; ces dernières sont comparées aux expériences quand cela été possible. Une interprétation microscopique des morphologies est proposée grâce d'une part à un modèle de simulation Monte Carlo cinétique à deux espèces chimiques que nous avons développé et d'autre part à une équation continue censée décrire notre modèle de croissance épitaxiale. Cette équation est déduite à partir des observations et des données numériques. Dans la deuxième partie, nous avons abordé le problème d'un point de vue un peu différent : nous nous sommes intéressés à la **cinétique du mouvement des marches** en nous focalisant sur la nature de leurs interactions mutuelles à l'équilibre et hors équilibre, Les effets induits et leurs origines possibles sont alors discutés.

Lors de la croissance épitaxiale, trois types d'instabilités apparaissent couramment sur les surfaces vicinales : le méandrage, la mise en paquets des marches et la formation d'îlots. Les deux premières ont été observées sur plusieurs systèmes, dont GaAs et Cu. Sur ces métaux, leur apparition est couramment attribuée, respectivement, à un effet ES normal et inverse. Ces deux critères paraissent antagonistes pour expliquer l'apparition simultanée de ces instabilités. Jusqu'à maintenant, aucun mécanisme permettant cette coexistence n'avait été trouvé. De même, la formation des motifs à base carrée

sur le Cu(1 1 17) est expliquée par un mécanisme de formation de dimères [Videcoq], cependant la dimérisation ne peut avoir lieu dans le cas de l'homoépitaxie du cuivre. Nous avons entrepris l'analyse de ce problème dans le *deuxième chapitre*, en étudiant le rôle joué par les impuretés pendant la croissance des surfaces et leurs effets sur les instabilités citées précédemment. Nous avons montré, à l'aide de simulations Monte-Carlo (MC), qu'un mécanisme microscopique faisant intervenir les impuretés, permet de reproduire des morphologies très proches de celles observées expérimentalement. Une étude quantitative de l'effet des impuretés sur la croissance de surfaces vicinales permet de comprendre l'action de ces dernières sur les processus de diffusion en surface et de prévoir ensuite leur effet sur la morphologie. En particulier, nous avons proposé un mécanisme impliquant les impuretés qui pourrait être à l'origine des motifs observés sur le Cu(1 1 17). D'un autre côté, en intégrant les propriétés de diffusion des espèces chimiques présentes en surface (leur mobilité et leur pouvoir attractif ou énergie de liaison), nous avons montré par les simulations, que certaines impuretés peuvent jouer un rôle stabilisateur ou déstabilisateur de la surface. Enfin, et comme application, nous avons envisagé la possibilité d'utiliser ces impuretés dans la nanostructuration spontanée.

L'assimilation des instabilités cinétiques à une forme de rugosité a fait l'objet de l'étude effectuée au *troisième chapitre*. L'évolution de la morphologie des surfaces vicinales en croissance est étudiée en fonction des deux facteurs promoteurs de la diffusion de surface : la température de croissance et le flux de dépôt avec et sans anisotropie à la diffusion. Une riche variété de comportements d'échelle a été observée suivant les conditions de croissance à savoir : une super-rugosité, l'anomalie d'échelle et le multiscaling. Les exposants d'échelles calculés numériquement sont attribués à des morphologies spécifiques, puis en les comparant aux exposants d'échelle des classes d'universalité connues, nous avons tenté de remonter aux mécanismes microscopiques sous-jacents, décrites par des équations de croissance continue. Nous avons également insisté sur le fait qu'une surface expérimentale n'est pas toujours directement classable de façon universelle. Nous avons noté aussi que les trois comportements d'échelle que nous venons d'évoquer, peuvent apparaître simultanément, ce qui rend difficile d'attribuer à chacune d'entre elle une morphologie précise par exemple.

Sur la base de nos simulations numériques d'une surface vicinale instable, un modèle phénoménologique pour les corrélations spatio-temporelles entre les sites voisins a été proposé et résolu analytiquement. Il est en bon accord avec notre modèle de croissance et permet d'expliquer la corrélation spatio-temporelle du bruit comme un phénomène induit par l'instabilité elle-même et par le transport de matière. L'instabilité de méandrage, induite par un effet ES, paraît bien décrite par une équation

continue linéaire. Cela paraît incompatible avec le caractère non linéaire du terme de lissage induit par cette instabilité. Mais ce terme de lissage n'apparaît pas explicitement dans l'équation de la croissance, alors qu'il est inclus implicitement dans le bruit dont la forme a été proposée par Pang [Pang 04].

L'analyse de la distribution des largeurs de terrasses (TWD) est connue comme étant un outil très efficace pour extraire des informations importantes sur l'intensité des interactions entre un ensemble de marches fluctuantes. Des études théoriques ont été menées pour déterminer analytiquement la forme de la TWDs ; elles sont basées sur l'analogie entre la théorie des matrices aléatoires (RMT) et le modèle d'un gaz de Coulomb (une assemblée de particules quantiques se déplaçant dans un potentiel à une dimension). Cette démarche conduit à la forme de Wigner pour la TWD qui est valable pour trois valeurs particulières d'un paramètre ρ lié à l'intensité d'interaction, puis cette distribution est généralisée pour toute valeur de ρ . Cette approche est à l'origine basée sur l'approximation 'fermionique' (ou modèle continu de Calogero-Sutherland) des marches atomiques (qui doivent être décrites par un modèle discrète) et pose problème. Or, cette approximation n'est valable que pour des marches suffisamment éloignées où le caractère discret des marches peut être estompé. Il est donc nécessaire de proposer une autre approche théorique du problème. Une démarche, basée sur l'approche de Fokker-Planck (FP), a été récemment développée par A. Pimpinelli et al. [Pimpinelli 05]. Cette méthode nous semble la plus compréhensible parmi les autres jusqu'à présent malgré sa complexité mathématique et nous l'avons adoptée pour interpréter nos résultats de simulations numériques. Ces derniers montrent un très bon accord avec ceux prévus par cette approche théorique. Une première étude numérique, basée sur le modèle TSK développé à l'Université du MARYLAND, a donné d'excellents résultats concernant la variance de la TWD, mais n'a pas été suffisante (en raison des caractéristiques intrinsèques de la méthode) pour accéder à une interprétation physique de l'échelle intrinsèque de temps qui apparaît dans l'équation de Fokker-Planck. Dès lors, une étude numérique, à l'aide d'un modèle de MC cinétique, a été notre choix. En effet, puisque nous avons maintenant un vrai transport de masse, le temps de FP n'est autre que le temps de calcul Monte-Carlo nécessaire pour que la distribution des marches évolue d'une configuration à une autre. A partir de cela, nous avons pu donner une signification physique au temps de relaxation des marches vers l'équilibre, qui apparaît dans l'expression de la variance de la TWD. Ensuite, en faisant une étude quantitative (dépendance de ce temps caractéristique avec les paramètres de simulation), nous sommes remontés au processus atomistique limitant la relaxation des marches. Plusieurs conclusions importantes découlent de cette étude, dont certaines étaient attendues, d'autres se sont révélées assez surprenantes et ont ouvert la discussion sur des questions essentielles. En particulier, nous avons mis en

évidence une différence dans la nature des interactions entropiques entre les marches, fluctuantes à l'équilibre, selon leur orientation cristallographique.

Dans le *quatrième chapitre*, une étude de relaxation des marches à l'équilibre (Flux=0), montre que ces interactions sont d'origine purement entropique pour les marches orientées suivant la direction (100), alors que celles orientées (110) fluctuent sous l'effet des interactions de nature attractive. Si la nature des interactions est attendue dans le premier cas, la question se pose dans le second cas. Dans le *cinquième chapitre*, la croissance (flux de dépôt non nul) induit des interactions répulsives entre les marches (100) qui augmentent avec le flux de dépôt et conduit à une distribution de la TWD de plus en plus étroite. Ces interactions répulsives "effectives" sont attribuées au courant d'adatoms déstabilisant la surface dû à la croissance. Pour les marches (110), les interactions sont toujours de nature attractive (comme à l'équilibre) et ne dépendent quasiment pas de l'intensité du flux de dépôt. Ceci implique que ces interactions sont suffisamment intenses, de sorte que la contribution répulsive aux interactions induites par la croissance est complètement dissimulée ; l'analyse morphologique montre que ces surfaces sont instables et facettées. Nous avons proposé quelques arguments sur l'origine de ces interactions, mais il reste beaucoup à faire pour confirmer cela et mieux comprendre le problème.

D'un point de vue théorique, nos simulations MC confirment la validité des approximations utilisées dans l'approche de FP, notamment l'approximation du champ moyen. Cependant, une étude plus complète doit faire suite à cette thèse qui devrait tenir compte de l'orientation des marches dans les équations de Langevin décrivant les mouvements des marches pour mieux cerner l'origine physique de ces interactions et pouvoir peut-être remonter enfin aux mécanismes microscopiques sous-jacents.

Annexe A

A.1. Calcul de la densité d'îlots

La densité d'îlots est égale au nombre d'îlots (de taille ≥ 2 adatomes) divisé par le nombre totale des sites ($L_x \times L_y$) dans la matrice de simulation. Un exemple de simulation est représenté sur la figure II-2.

A.2. Largeur des méandres ou amplitude de l'instabilité dans les simulations

- Première méthode : direct

L'instabilité des méandres est caractérisée par une longueur d'onde ou largeur calculée dans nos simulations MC de la manière suivante :

$$\lambda_{MC} = \frac{L_y}{n_{méd}}, \quad (A-1)$$

Si L_y désigne la taille latérale de la matrice de simulation et $n_{méd}$, le nombre de méandres observées. Cependant, dans la pratique, cette détermination de la longueur d'onde de l'instabilité de méandrage n'est pas très précise, d'autant plus quand celle-ci est de l'ordre de grandeur de L_y . Nous introduisons donc une incertitude de sur cette mesure, basée sur l'hypothèse : observer $n_{méd}$ méandres signifie que L_y est supérieur ou égale à $n_{méd} \times \lambda_{MC}$, mais qu'elle est inférieure à $(n_{méd} + 1) \times \lambda_{MC}$, ce qui aboutie à :

$$\frac{L_y}{n_{méd} + 1} \leq \lambda_{MC} \leq \frac{L_y}{n_{méd}}. \quad (A-2)$$

Nous prendrons donc pour λ_{MC} , la valeur centrale de cet intervalle et pour la barre d'erreur, l'intervalle lui-même. Des exemples de ces calculs sont représentés sur les figures II-11.

- Deuxième méthode : indirect

L'instabilité des méandres, comme l'instabilité de la mise en paquets des marches, se traduit par des oscillations dans la fonction de corrélation des hauteurs (Fig.II-13-b, Fonction de corrélations pour le cas de la mise en paquets). Le nombre d'oscillations, égale au nombre de butes (respectivement, de paquets), est un moyen très précis pour calculer l'amplitude (ou largeur) de l'instabilité.

-Troisième méthode : Densité spectrale de la fonction de corrélation hauteur-hauteur
(dans l'espace réciproque k)

Exemple : Mesure de la période d'un méandre par détermination de la fonction densité spectrale de la surface $h(\mathbf{r})$. Nous obtenons un spectre de fréquence dans l'espace réciproque dont la période principale nous donne la période du méandre, soit :

$$\lambda_{MC} = 1/\text{fréquence principale} \quad (\text{A-4})$$

Cette méthode, quoi que précise, est un peu compliquée ; donc nous n'avons utilisé que les deux premières dans ce travail.

A.3. Calcul de rugosité dans les simulations

La rugosité est définie (CH-III, p92) et calculé à partir du comportement de la largeur de l'interface $w(t)$ (où t est le temps de dépôt ou le nombre de monocouches déposées) définie comme étant la racine carrée de la valeur quadratique moyenne des écarts des hauteurs par rapport à la surface moyenne :

$$w(t) = \left\langle [h(t) - \langle h \rangle]^2 \right\rangle^{1/2} \quad (\text{A-5})$$

où h est la hauteur de l'interface et $\langle \dots \rangle$ symbolise la moyenne spatiale.

Le comportement asymptotique s'écrit : $w(t) = t^\alpha$, où α est le coefficient de rugosité (ou simplement la rugosité). Un exemple de calcul de rugosité, par des simulations MC, est montré sur la Fig. II-10.

A.4. Fonction de corrélation

La fonction de corrélation des hauteurs, $G(\vec{R}, t)$ (équation III-3) est définie par :

$$G(\vec{R}, t) = \left\langle [h(\vec{r}, t) - h(\vec{r} + \vec{R}, t)]^2 \right\rangle, \quad (\text{A-6})$$

Elle est calculé dans la direction $y //$ aux marches, c'est à dire dans la direction perpendiculaire aux méandres dans le cas de l'instabilité de méandrage et dans la direction $x \perp$ aux marches dans le cas de la mise en paquets des marches. Un exemple est montré sur la Fig.II-13-b.

Bibliographie

- [Alina 03] Alina Mihaela PASCAL, Thèse de l'Université de la méditerranée **2003**, Evolution morphologique des nanostructures Si1-xGex pendant la croissance par EJM
- [Avron 80] Avron J. E., L. S. Balfour, G. G. Kuper, J. Landau, S. G. Lipson et L. S. Shulman, Phys. Rev. Lett. 45 (**1980**) 814.
- [Balibar 80] Balibar S. et B. Castaing, J. Phys. Lett. 41 (**1980**) L329.
- [Barabasi 95] Barabasi A.-L and H. E. Stanley, *Fractal Concepts in Surface Growth* (Cambridge University, Cambridge, **1995**); A. McKane, M. Droz, J. Vannimenus, and D. Wolf, *Scale Invariance, Interfaces, and Non-Equilibrium Dynamics* (Plenum, New York, **1995**).
- [Barbier 96] Barbier L., L. Masson, J. Cousty et B. Salanon, Surf. Sci. 345 (**1996**) 197.
- [Barreteau 02] Barreteau C., F.Raouafi, M.C.Desjonquères and D. Spanjaard., Surf. Sci. 519(**2002**)15
- [Bartelt 90] Bartelt N. C., T. L. Einstein and Ellen D. Williams, Sur. Sci. 240 (**1990**) L591
- [Bartelt 92] Bartelt N. C., J.L. Goldberg, T. L. Einstein et E. D. Williams, Surf. Sci. 273 (**1992**) 252.
- [Bartelt 90] Bartelt N. C., T. L. Einstein and Ellen D. Williams, Sur. Sci. 240 (**1990**) L591
- [Bartelt 94] Bartelt N. C., T. L. Einstein and Ellen D. Williams, Sur. Sci. 312 (**1994**) 411
- [Barvosa-Carter 98]Barvosa-Carter W., Michael J. Aziz, L..J. Gray and T. Kaplan, Phys. Rev. Lett. 81 (**1998**) 1445
- [Berbezier 00] Berbezier I., M. Abdallah, A. Ronda, and G. Bremond, Materials Sci. Engineering B 69-70 (**2000**) 367.
- [Bhattacharjee 96]Bhattacharjee J.K., S. Das. Sarma, and R. Kotlyar, Phys. Rev. E 53 (**1996**) R1313
- [Blakely 71] Blakely J.M. et R.L. Schwoebel, Surf. Sci. 26 (**1971**) 321.
- [Bortz 75] Bortz A., Calos M., et Lebowitz J. A., J. comput. Phys. 17 (1975) 10
- [Brand 88] Brand J. L., A. A. Deckert, and S. M. George, Surf. Sci. 194 (**1988**) 457
- [Brune 98] Brune H., Surf. Sci. Rep. 31 (**1998**) 121
- [Buatier 00] Buatier de Mongeot F., G. Constantini, C. Boragno, U. Valbusa, Phys. Rev. Lett. 84 (**2000**) 2445
- [Bürgi 00] Bürgi L., L. Petersen, H. Brune and K. Kern. Surf. Sci. 447 (**2000**) L157-L161
- [Burton 50] W. K. et all. Phil. Trans. Roy. Soc. 243A (**1950**) 299
- [Burton 51] Burton.W.K., Cabrera. N, Frank. F, Phil. Trans.Roy.Soc.243 (**1951**) 299
- [BZ 90] Bales G. S. et A. Zangwill, Phys. Rev. B 41 (**1990**) 5500; Phys. Rev. B 48 (**1993**) 2024.
- [Calogero 69] Calogero.F, J.Math. Phys.10(**1969**)2197
- [Charles 94] Charles B. Duke : the first Thirty years, Surf. Sci. 299/300 (**1994**) vii-viii
- [Cohen-Tan 95]Cohen-Tannoudji C ., B. Diu et F. Laloë, page 1122. Mécanique Quantique, (Aléa Saclay **1995**)
- [Constantin 04]Constantin M., C. Dasgubta, P. Punyindu Chatraphorn, Satya N. Majumdar, and S. Das Sarma, Phys. Rev. E 69 (**2004**) 061608
- [Dasgupta 96] Dasgupta C., S. Das Sarma, and J. M. Kim, Phys. Rev. E 54 (**1996**) R4552
- Dasgupta C., J.M. Kim, M. Dutta, and S. Das Sarma, Phys. Rev. E 55 (**1996**) 2235
- [Das Sarma 96]Das Sarma S., C. J. Lan czycki, R. Kotlyar, S. V. Ghaisas, Phys. Rev. E 53 (**1996**) 359
- [Das Sarma 00]Das Sarma S., P. Punyindu and Z. Toroczkai, Surf. Sc. 457 (**2000**) L369
- [de la Figuera]de la Figuera J., M.A. Huerta-Garnica, J.E. Prieto, C. Ocal, and R. Miranda, Appl. Phys. Lett. 66 (**1995**) 1006
- [Desjonquères 02]Desjonquères, M.C., D. Spanjaard, C. Barreteau, F. Raouafi, Phys. Rev. Lett. 88 (**2002**) 056104
- [Dragulescu 02]Dragulescu A.A., Yakovenko V.M. Quantitative Finance 2 (**2002**) 443
- [DT 91] Das Sarma S. and P. Tamborenea, Phys. Rev. Lett. 66 (**1991**) 325
- [Duport 95] Duport C., P. Nozière, J. Villain, Phys. Rev. Lett. 94 (**1995**) 134

- [Dyson 62] Dyson F. J., J. Math. Phys. 3 (1962) 1191
- [Eaglesham 90] Eaglesham D.L., M. Cerullo, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1943.
- [Ehrlich 66] Ehrlich G., and F. Hunda J. Chem. Phys. 44 (1966) 1039
- [Einstein 99] Einstein T. and O.Pierre-Louis, Surf. Sci.Lett 424 (1999) L299
- [Einstein 01-a] Einstein T. L., Howard L. Richards, Saul D. Cohen, O. Pierre-Louis and M. Giesen, Appl. Surf. Sci. 175-176 (2001) 62
- [Einstein 01-b] Einstein T., H. L. Richards, S. D. Cohen, O. Pierre-Louis, Surf. Sci. 493 (2001) 460
- [Einstein 07] T. L. Einstein, Using the Wigner-Ibach Surmise to Analyze Terrace-Width Distributions: History, User's Guide, and Advances, Appl. Phys. A 87, 375 (2007)
- [Ernst 94] Ernst H.-J., E. Fabre, R. Folkerts, and J.L. Lapujoulade, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 112; Ernst H.-J., E. Fabre, R. Folkerts, and J.L. Lapujoulade, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1
- [Esch 94] Esch S., M. Hohage, T. Michely, and G. Comsa, Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 518
- [EW 82] Edwards S. F. Wilkinson D.R., Proc. Roy. Soc. A381 (1982) 17
- [Family 86] Family F., J. Phys. A 19 (1986) L441
- [Fisher 81] Fisher M. E. et D. S. Fisher, Phys. Rev. B 25 (1981) 3192.
- [Frank 49] Frank F.L., vanderMreve J.H., Proc. Roy.Soc. (London) A 216 (1949) 198
- [Frisch 06] Frisch Thomas and Alberto Verga, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 166104
- [Frenken 89] Frenken J.W. M., R. J. Hamers, J.E.Demuth, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1989) 293
- [Fujita 99] Fujita K., M. Ichikawa and S. Stoyanov, Phys. Rev. B. 60 (1999) 16006
- [Gallet 87] Gallet F., S. Balibar et E. Rolley, J. Phys. 48 (1987) 369.
- [Georgakilas 99]Georgakilas A., K. Michelakis and all., J. Cryst. Growth 201/202 (1999) 248
- [Gennes 68] Gennes P. G., J. Chem. Phys. 48 (1968) 2257
- [Géza 04] Géza Ódor, Rev. Mod. Phys. 76 (2004) 663
- [Gillet 00] F. Gillet, O. Pierre-Louis et C. Misbah, Eur. Phys. J. B18 (2000) 519
- [Giesen 97] Giesen M., Surf. Sci. 370 (1997) 55]
- [Giesen 00] Giesen M. and T.L.Einstein, Surf. Sci. 449 (2000) 191
- [Golubović 97] Golubović L., Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 90
- [Gossman 90] Gossman H-G., F.W. Sinden and L.C. Feldman, J. Appl. Phys. 67, (1990) 745
- [Grinfeld 86] Grinfeld M.A, Sov. Phys. Dokl. 31 (1986) 831
- [Gruber 67] Gruber E. E. et W. W. Mullins, J. Phys. Chem. Solids. 28 (1967) 875.
- [Guhr 98] Guhr Thomas, Axel müller-Groeling, Hans A. Weidenmüller, Phys. Rep. 299 (1998) 189-425
- [Hamouda 07-a]Ajmi Bhadj-Hamouda, A. Pimpinelli, and T.L. Einstein, soumis à PRB.
"Fokker-Planck Approach to Relaxation of Terrace-width Distributions on Vicinals: Physical Information in the Time Constant"
- [Hamouda 07-b]Ajmi Bhadj-Hamouda, A. Pimpinelli, and T.L. Einstein, soumis à PRB.
"Narrowing of Terrace-width Distributions During Growth on Vicinals: Fokker-Planck Analysis"
- [Hamouda 07-c]Ajmi Bhadj-Hamouda, N. Absi, P. Hoggan, A. Pimpinelli, à soumettre à Appl. Surf. Sci. *"Growth instabilities and adsorbed impurities: a case study"*
- [Hailu 04] Hailu Gebremariam, S.D. Cohen, H.L. Richards, and T.L. Einstein, Phys. Rev. B 69 (2004) 125404, et ses references.
- [Hailu 05] Hailu B.Gebremariam, Thèse de l'université de Maryland (2005).
- [Hecquet] Hecquet P. et B. Salanon, (communication privée)
- [Herring 51] Herring C., Phys. Rev.,82 (1951) 4
- [Homma 00] Homma Y., and N. Aizawa, Phys. Rev. B. 62 (2000) 8323
- [Ihle 98] Ihle T., C. Misbah, and O. Pierre-Louis, Phys. Rev. B 58 (1998) 2289–2309
- [Israeli 01] Israeli N., D. Kandel, M.F. Schatz, A. Zangwill, Surf. Sci. 494 (2001) 735.
- [Jayapraksh 84]Jayapraksh C., C. Rottman, et W. F. Saam, Phys. Rev. B 30 (1984) 6549
- [Jeong 95] Jeong H.-C et J.D. Weeks, Phys. Rev. Lett 75 (1995) 4456
- [Jeong 98] Jeong H.-C et J.D. Weeks, Phys. Rev. B 57 (1998) 3939
- [Jeong 99] Jeong H. C. and E. D. williams, Surf. Sci. Rep. 34 (1999) 171
- [Joós 91] Joós B., T. L. Einstein, and N. C. Bartelt, Phys. Rev. B 43 (1991) 8153–8162]

- [Johnson 94] Johnson M. D. , C. Orme, A. W. Hunt, D. Graff, J. Sudijono, L. M. Sander, and B. G. Orr, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 116–119
- [Kadanoff 99] Kadanoff, statistical Physics Statics, Dynamics and Renormalization (World Scientific, Singapore, 1999)
- [Kandel 94] Kandel D. and John D. Weeks, Phys. Rev. B, 49 (1994) 5554, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 1678
- [Kandel 95] Kandel D. and John D. Weeks, Phys. Rev. B, 52 (1995) 2154
- [Kardar 86] Kardar M., J. Parisi, Y.-C. Zhang, Phys. Lett. 56 (1986) 889
- [Kim 94] Kim J. M. and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2903
- [Kim 97] Kim E., C.W. Oh, Y.H. Lee, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 4621.
- [KK 91] J. M. Kim, J. M. Kosterlitz, and T. Ala-Nissala, J.Phys A 24 (1991) 5569
- [Knorr 02] Knorr N., H. Brune, M. Eppe, A. Hirstein, M. A. Schneider, and K. Kern. Phys. Rev. B. 65 (2002) 115420
- [Kotrla 01] Kotrla Miroslav, J. Krug, P. Smilauer, Surf. Sci. 482-485 (2001) 840
- [KP 97] J. Kim and G. Palasantzas, Int. J. Mod. Phys. B 9 (1997) 599.
- [KPK 94] Y. Kim, D. K. Park, and J. M. Kim, J. Phys. A 27 (1994) L533
- [KPZ 86] Kardar M., Parisi G. et Zhang Y. C., Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 889
- [Krahl-Urban 77] Krahl-Urban B., E. A. Niekisch et H. Wagner, Surf. Sci. 64 (1977) 52.
- [Krug 89] Krug J., J. Phys. A, 22 (1989) L769
- [Krug 93] Krug J., M. Plischke, M. Siegert, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3271
- [Krug J 94-a] Krug J., Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2903
- [Krug 94-b] Krug J., Phys. Rev. Lett., 72 (1994) 2907
- [Krug 97] Krug J., Adv. Phys. 46 (1997) 139
- [Krug 02] Krug J., Europhys. Lett. 60 (2002) 788
- [Krug 05] Krug J., V. Tonchev and S. stoyanov, A. Pimpinelli, Phys. Rev. B 71 (2005) 045412
- [Lai 91] Lai Z.-W. and S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2348
- [Landau 67] Landau L.D., Lifchitz E.M, physique théorique, Edition Mir, Moscow (1967)
- [Lapujoulade 94] Lapujoulade J., Surf. Sci. Rep. 20 (1994) 191.
- [Latyshev 89] Latyshev A. V., A. L. Assev, A. B. Krasilnikov, and S.I. Stenin, Surf. Sci. 213 (1989) 157
- [Latyshev 90] Latyshev A. V., A. L. Assev, A. B. Krasilnikov, and S.I. Stenin, Surf. Sci. 227 (1990) 24
- [Lee 96] Lee N.-E., David G. Cahill, and J. E. Greene, Phys. Rev. B 53 (1996) 7876
- [Le Goff 99] Le Goff Eric, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, '*Morphologie de surfaces vicinales de métaux purs et d'alliages : stabilité et rugosité. Expériences et modélisation*' (1999).
- [Le Goff 00] Le Goff, L. Barbier and B. Salanon, Rapid Comm., Phys. Rev. B 61 (2000) 10594
- [Le Goff 03] Le Goff E., L. Barbier, B. Salamon, Surf. Sci. 531 (2003) 337-358.
- [Liu 97] Liu Das-Jéang and John D. Weeks, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1694
- [Liu 98] Liu D.-J, J.D. Weeks et D. Kandel, Phys. Rev. Lett 81 (1998) 2743
- [Loisel 89] Loisel B., Thèse de l'Université Paris VII (1989).
- [López 96] López Juan M., and Miguel A. Rodríguez, Phys. Rev. E 54 (1996) R2189
- [López 99] López Juan M., Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4594 - 4597
- [Lohse 93] Lohse D. and S. Grossmann, Physica A 194 (1993) 519
- [Marchenko 80] Marchenko V. I. et A. Ya. Parshin, Sov. Phys. JETP 52 (1980) 129.
- [Masson 94] Masson L., Thèse de l'Université Paris XI (1994).
- [Maroutian 01] Maroutian T., L. Douillard, and H.-J. Ernest, Phys. Rev. B 64 (2001) 165401
- [Massies 93] Massies J. and N. Grandjean, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 1411
- [Meakin 82] Meakin P. Phys. Rev. E, 27 (1982) 1495
- [Merikoski 97] Merikoski J. et al. in effect of kinks and concerted diffusion mechanisms on mass transport and growth on stepped metal surfaces. Surf. Sc. 387 (1997) 167
- [Métois 99] Métois, J. and S. stoyanov, Surf. Sci. 440 (1999) 407
- [Metropolis 53] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M. N., Teller A. H., Teller E. J., Chem. Phys. 43 (1953) 1087
- [Mo 92] Mo Y. W., Kleiner J., Webb M. B., Lagally M. G., Surf. Sci. 268 (1992) 275

- [Montroll 87] Montroll E.W. and B.J. West, in Fluctuation phenomena, edited by E.W. Montroll and J.L. Lebowitz (North-Holland, Amsterdam, **1987**), Vol. VII, p.81
- [Mullins 57] Mullins W. W, J. Appl. Phys. 28 (**1957**) 333
- [Mullins 59] Mullins W.W., J. Appl. Phys. 30 (**1959**) 77
- [Mühlberger 02] Mühlberger M., V. Schelling, G. Springholz, F. Schäffler, *Matt. Sci. Eng. B.* 89 (**2002**) 257.
- [Narayan 93] Narayan O. and B. S. Shastry, *Phys. Rev. Lett.* 71 (**1993**) 2106]
- [Ortega 00] Ortega J. E., S. Speller, A. R. Bachmann, A. Mascaraque, E. G. Michel, A. Närmann, A. Mugarza, A. Rubio, and F. J. Himpsel, *Phys. Rev. Lett.* 84 (**2000**) 6110–6113.
- [Néel 03] Néel N. T. Maroutian, L. Doullard, and H.-J. Ernest, *Phys. Rev. Lett.* 91 (**2003**) 226103; *J. Phys. Condens. Matter* 15 (**2003**) S3227
- [Nikunen 02] Nikunen P. I. Vattulainen T. Ala-Nissila, *J. Chem. Phys.* 17 (**2002**) 6757
- [Nozières 91] Nozière P., *Solids far from equilibrium*, édité par G. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge **1991**), p.1
- [Orme 94] Orme C., M.D. Johnson, J.L. Sudijono, K.T. Leung, and B.G. Orr, *Appl. Phys. Lett.* 64 (**1994**) 860
- [Palasantzas 94] Palasantzas G. and J. Krim, *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 3564–3567
- [Pang 04] Pang Ning-Ning, Wen-Jer Tzeng, *Phys. Rev. E* 70 (**2004**) 011105
- [Papadia 96] Papadia S., M-C. Desjonquères, and D. Spanjaard. *Phys.Rev. B*, 53 (**1996**) 4083
- [Peralta 79] Peralta L., Thèse, Paris (**1979**).
- [Petroff 84] Petroff P. M. et all., *Appl. Phys. Lett.* 45 (**1984**) 620
- [Pichaud 73] M. Pichaud and M. Drechsler, *Surf. Sci.* 36 (**1973**) 813
- [Pierre-Louis 98] Pierre-Louis O. and C. Misbah, *Phys. Rev.B* 58 (**1998**) 2259
- [Pierre-Louis 99] Pierre-Louis O., M.R. D’orsogna and T.L. Einstein, *Phys. Rev. Lett.* 82 (**1999**) 3661
- [Pimpinelli 98] Pimpinelli A. et J. Villain, *Physics of crystal growth* (Cambridge University Press, Cambridge, **1998**).
- [Pimpinelli 00] Pimpinelli A., and Videcoq, A. *Surf. Sci. Lett.* 445 (**2000**) L23
- [Pimpinelli 02] Pimpinelli, A., Tonchev, V., Videcoq, A. and Vladimerova, M. *Phys. Rev. Lett.* 88 (**2002**) 206103
- [Pimpinelli 05] Pimpinelli A., H. Gebremariam, and T. L. Einstein, *Phys. Rev. Lett.* 95 (**2005**) 246101
- [Politi 00a] Politi Paolo, Geneviève Grenet, Alain Marty, Anne Ponchet and Jacques Villain, *Physics Reports*, 424 (**2000**) 271-404
- [Politi 00b] Politi P., J. Krug, *Surf. Sci.* 446 (**2000**) 89
- [Ponchet 93] Ponchet A., A. Rocher, J.Y. Emery, C. Stark, L. Goldestein, *J.Appl. Phys.* 74 (**1993**) 3778.
- [Radnik 99] Radnik J. et H.-J. Ernest, *J. Chem. Phys.* 110 (**1999**) 10522
- [Ramana 99] Raman Murty M.V., and B.H. Cooper, *Phys. Rev. Lett.* 99 (**1999**) 352.
- [Ramana 00] Raman Murty M.V., P. Fini, C. Thomson, et all., *Phys. Rev. B* 62 (**2000**) R10661.
- [Raouaf 02] Raouafi F. , C. Barreteau, M. C. Desjonquères and D. Spanjaard. *Surf. Sci.* 505 (**2002**) 183, *Phys. Rev. B* 66 (**2002**) 045410.
- [Rastelli 01] Rastelli A. M. Kummer, H. von Kanel, *Phys. Rev. Lett.* 87 (**2001**) 6101.
- [Reinker 97] Reinker B., M. Moske, and K. Samwer, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 9887–9893
- [Reinecke 00] Reinecke N. et E. Taglauer, *Surf. Sci.* 454 (**2000**) 94
- [Rettori 88] Rettori A. et J. Villain, *J. Phys.* 49 (**1988**) 257
- [Richards 00] Richards H. L., S. D. Cohen, T. L. Einstein, M. Giesen, *Surf. Sci.* 453(**2000**) 59
- [Richards 05] Richards H. L., T. L. Einstein, *Phys. Rev. E* 72 (**2005**) 016124
- [Roland 93] Roland C., Gilmer G. H., *Phys. Rev. B*, 47 (**1993**) 16286
- [Sanchez 04] Sanchez Alejandro D., Juan Lopez, Miguel A. Rodriguez, and Manuel A. Matias, *Phys. Rev. Lett.* 92 (**2004**) 204101
- [Sato 99] Sato. M and Makio Uwaha, *Surf. Sci.*, 442 (**1999**) 318
- [Schelling 99] Schelling C., G. Springholz, F. Schäffler, *Phys. Rev. Lett.* 83 (**1999**) 995
- [Schelling 00] Schelling C., G. Springholz, F. Schäffler, *Thin Solid Films* 380 (**2000**) 20
- [Schelling 01] Schelling C., M. Mühlberger, G. Springholz, F. Schäffler, *Phys. Rev. B* 64 (**2001**) 041301.
- [Schwoebel 69]Schwoebel R. et E. Schipsey, *J. Appl. Phys.* 40 (**1969**) 614

- [Shim 01] Shim Y. and D. P. Landau, Phys. Rev. E 64 (2001) 036110
- [Siegert 94] Siegert M., M. Plischke, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1517
- [Sotto 92] Sotto M., surf. Sci. 260 (1992) 235.
- [Stoldt 00] Stoldt C. R., K. J. Caspersen, M. C. Bartelt, C. J. Jenks, J. W. Evans, and P. A. Thiel, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 800
- [Stoyanov 91] Stoyanov S., Jap. J. appl. Phys. 30 (1991) 1.
- [Stoyanov 98] Stoyanov S., and V. Tonchev, Phys. Rev. B 58 (1998) 1590.
- [Stoyanov 00] Stoyanov S. Surf. Sci. Lett 464 (2000) L715.
- [Stratanovich 63]Stratanovich R.L., Topics in the theory of random noise, (Gorden and Breach, New York, 1963, Vol I)
- [Stroscio 95] Stroscio J. A., D. T. Pierce, M. D. Stiles, and A. Zangwill, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 4246
- [Sutherland 71]Sutherland B., Phys. Rev.A, 4 (1971) 2019; Sutherland.B, J. Math. Phys.12 (1971) 246
- [Swartzentruber 89] Swartzentruber B. S., Y.W. Mo, M. B. Webb, M.G. Lagally, Jour. Vac. Sci. Technol. A 7, (1989) 2901
- [Tamborena 93]Tamborena P. I. Ans S. Das Sarma, Phys. Rev. E 48 (1993) 2575
- [Tejedor 98] Tejedor P., F.E. Allegratti, P.Smilauer, B. A. Joyce, Surf. Sci. 407 (1998) 82
- [Tejedor 99] Tejedor P., P. Smilauer, C. Roberts, B. A. Joyce, Phys. Rev. B 59 (1999) 2341.
- [Tersoff 95] Tersoff J., Y. Phang, Z. Zhang, M. Lagally, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2730.
- [Thompson 82] Thompson M. D. et M. B. Huntington, Surf. Sci. 116 (1982) 522.
- [Thomy 81] Thomy A., Xavier Duval and Jean Regnier, Surf. Sci. Reports (1981) 1-38
- [Tsao 93] Tsao J., Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy (Academic, San Diego, 1993), Sec. 6.3.2
- [Uhlenbeck 30] Uhlenbeck G.E. and L.S. Ornstein, Phys. Rev. 36, 823 (1930)
- [Vailionis 00] Valionis A., B. Cho, D. Glass, P. Desjardins, D.G. Cahill, J.E. Green, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3672.
- [Van der Erden 86]Van der Erden J. P., and Müller-Krumbhaar H., Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2431
- [Van Kampen 92]N.G. Van Kampen, Stochastic processes in physics and chemistry (Elsevier, Amsterdam, 1992)
- [Van Nostrand 95]Van Nostrand J. E., S. Jay Chey, M. -A. Hasan, David G. Cahill, and J. E. Greene, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1127–1130
- [Venables 86] Venables J. A., Journal Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 870
- [Vézian 00] Vézian Stéphane, Thèse de L'université de Nice-Sophia Antipolis (2000), Application de la microscopie à sonde locale à l'étude de la surface de GaN(0001)
- [Videcoq 01] Videcoq A., M. Vladimirova, and A. Pimpinelli, Surf. Sci. 175-176 (2001) 140
- [Videcoq 01] Videcoq A., Pimpinelli A., and Vladimirova M., Appl. Surf. Sci. 177 (2001) 213, Thèse de l'Université Blaise Pascal : Auto-organisation de surfaces cristallines pendant la croissance épitaxiale (2002)
- [Villain 85] Villain J., D. R. Grempel et J. Lapujoulade, J. Phys. F 15 (1985) 809.
- [Villain 91] Villain J., Journal de Physique I 1 (1991) 19
- [Villain 95] Villain J. and A. Pimpinelli. Physique de la croissance cristalline. Eyrolles, Paris, 1995
- [Voter 86] Voter A. Phys. Rev. B, 34 (1986) 6819
- [Vvedensky 96]Vvedensky, D, Computational Mat. Sci. 6 (1996) 182
- [Wang 90] Wang X.-S., J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, T. L. Einstein, and Ellen D. Williams, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2430–2433
- [Wang 91] Wang. S, Ehrlich G., Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2509
- [Williams 91] Williams E.D., et N.C. Bartelt, Science 251 (1991) 393
- [Williams 93] Williams D.R.M. and M. Krishnamurthy, Appl. Phys. Lett. 62, (1993) 1350
- [Wu 95] Fang Wu, Xun Chen, Z. Zhang, and M. G. Lagally Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 574
- [WV 90] Wolf D. E. and Villain J., Europhys. Lett.13 (1990) 389
- [Xiao 95] Xu-Dong Xiao, Yuanlin Xie, C. Jakobsen, H. Galloway, M. Salmeron, and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3860
- [Zhu 98] Zhu J.-H, K. Brunner, and G. Abstreiter, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 620.

Résumé

Les surfaces cristallines jouent un rôle essentiel dans grand nombre d'applications des nanotechnologies, une surface étant souvent un support nécessaire pour des nano-objets. La surface-support peut être à son tour nano-structurée, et intervenir ainsi directement dans les propriétés du matériau réalisé. Ainsi, parmi les défis à relever pour maîtriser la morphologie de la surface et donc contrôler les nanostructures, il y a la compréhension des mécanismes moteurs à l'origine des instabilités de surface.

Ce travail de thèse constitue une étude théorique accompagnée par des simulations Monte-Carlo de la dynamique des instabilités de croissance. C'est une contribution à la compréhension des mécanismes microscopiques gouvernant ces instabilités. Deux démarches ont été suivies dans cette étude : la première est une étude statistique qui consiste à analyser la morphologie de la surface instable, puis de proposer des modèles numériques (barrière Ehrlich-Schwoebel, impuretés) et des équations analytiques capables de décrire ces instabilités et remonter enfin aux mécanismes atomistiques sous-jacents. La deuxième, est une étude de la dynamique des marches qui a pour but de prévoir puis de déterminer les mécanismes atomistiques exacts gouvernants le mouvement de ces marches et les échanges de matière entre elles à l'aide de mesures de la distribution de largeur des terrasses (TWD).

Les résultats de ce travail ont abouti à la mise en évidence de nouveaux mécanismes de nanostructuration spontanée [impuretés], ainsi que sur le développement et la validation numérique de nouveaux outils mathématiques [approche de Fokker-Planck] pour décrire les fluctuations des séparations entre les marches (TWDs) sur les surfaces loin de l'équilibre.

Abstract

Crystal surfaces play an essential role in many nanotechnological applications since a surface is often a necessary support for nano-objects. The surface-support in question can in turn be nanostructured, and influence significantly the properties of the materials. Thus, understanding the driving mechanisms at the origin of surface instabilities in order to control the surface morphology and hence control nanostructures properties is an important challenge.

The work presented in this thesis constitutes a theoretical study accompanied by Monte Carlo simulations concerned with various instabilities induced by growth and the dynamics of steps. It is a contribution to the understanding of the microscopic mechanisms controlling these instabilities. Two approaches were followed in this work: the first one is a statistical study which consists of analyzing the morphology of an unstable surface, then to propose numerical models (Ehrlich-Schwoebel barrier, impurities) and analytic equations which are able to describe these instabilities to eventually explain the atomistic mechanisms. The second one is a dynamical study of fluctuating steps. Here, the purpose is to find the exact atomic mechanisms controlling the motion of the steps and the exchange of matter between them, using measurements of the terrace width distribution (TWD).

The results of this work led to the description of new mechanisms of spontaneous nanostructuration [impurities], as well as the numerical validation of new mathematical tools [Fokker-Planck approach] to describe the fluctuations of the separation between steps (TWDs) on surfaces far from equilibrium.

Mots clés :

| | |
|---|---------------------------------------|
| Croissance cristalline | Impuretés |
| Simulation Monte Carlo | Rugosité cinétique, lois d'échelles |
| Instabilités morphologiques | Dynamique des instabilités |
| Méandrage & mise en paquets des marches | Distribution de largeur des terrasses |

